



**Miguel Ângelo da
Costa Neto**

Estudo do cobalto em diamantes sintéticos

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Estela Miranda Faustino Malaquias Pereira e Doutor Vítor José Babau Torres, Professores Catedráticos do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Dedico este trabalho à minha esposa e meus pais pelo incansável apoio e às minhas filhas.

o júri

Presidente

Prof. Doutor José Joaquim Cristino Teixeira Dias
Prof^a. Doutora Maria Estela Miranda Faustino Malaquias Pereira
(Orientadora)
Prof. Doutor Vítor José Babau Torres (Co-Orientador)
Prof^a. Doutora Marta Maria Duarte Ramos
Prof. Doutor Luís Manuel Fernandes Rebouta
Prof. Doutor Armando José Trindade das Neves
Prof. Doutor Thomas Peter Gasche

agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar aos meus orientadores, a professora Estela Pereira e o professor Vitor Torres, todo o apoio demonstrado ao longo destes anos, nos domínios experimentais e teóricos desta tese, respectivamente. Obrigado ainda pela amizade e força!

Agradeço ao Dr. Qui Hua Fan e ao António José Fernandes a indispensável ajuda na preparação dos substratos e no crescimento dos filmes de diamante e ainda os proveitosos diálogos que trocámos sobre o assunto.

A todos os meus amigos e colegas que estiveram do meu lado estes anos, os meus agradecimentos. Uma palavra de especial apreço à Dra. Tang Chunjiu pela sua sincera amizade e companheirismo.

Agradeço à FCT o apoio financeiro concedido pois sem o qual não teria sido possível realizar o trabalho aqui apresentado.

Por último, mas nunca esquecida, a minha gratidão à minha esposa e aos meus pais pelo acreditar constante no meu trabalho! Às minhas filhas quero agradecer a tranquilidade irrequieta com que sempre pintaram o meu local de estudo!

palavras-chave

Diamante sintético, cobalto, defeitos pontuais, centros ópticos, absorção no infravermelho, fotoluminescência, MEV, EDS, métodos *ab initio*, teoria funcional da densidade, pseudopotencial, AIMPRO.

resumo

Neste trabalho, é apresentado um estudo experimental e teórico sobre a presença e incorporação do cobalto em diamantes sintéticos. O estudo experimental foca essencialmente o crescimento de filmes de diamante CVD em substratos de cobalto de elevada pureza, num reactor MPCVD. As inúmeras tentativas de crescimento permitiram conhecer as condições ideais que possibilitam o crescimento de filmes espessos neste tipo de substratos. As amostras obtidas foram caracterizadas do ponto de vista da sua morfologia e qualidade cristalográfica, utilizando as técnicas MEV, DRX e a espectroscopia Raman. A detecção de impurezas incorporadas nos filmes foi realizada através da absorção óptica no infravermelho, por fotoluminescência e por EDS. A influência da adição de O₂ e N₂, durante o processo de deposição CVD, permitiu construir modelos para a incorporação do cobalto nestes filmes. Segundo um desses modelos, o cobalto é preferencialmente incorporado nas fronteiras de grão das suas cristalites e em planos cristalográficos (111). Os resultados dos estudos do infravermelho e da fotoluminescência sugerem a possibilidade de o cobalto estar igualmente incorporado na rede cristalina do filme, sob a forma de defeitos pontuais. A presença de impurezas mais leves, como o hidrogénio e o azoto, durante o processo CVD, pode justificar a detecção de centros opticamente activos no infravermelho e no visível, podendo estar directamente associados a complexos Co-H e Co-N, alguns dos quais igualmente observados em diamantes sintéticos HPHT. Também é considerada a formação de silicetos de cobalto, incorporados em canais nas fronteiras de grão dos filmes.

O estudo teórico aplica o código *ab initio* – AIMPRO, utilizando os fundamentos da TFD com pseudopotenciais em supercélulas, a defeitos simples de cobalto e cobalto-hidrogénio na rede do diamante. A validação dos pseudopotenciais foi realizada através de testes à rede perfeita do diamante, ao cobalto metálico e a moléculas simples. Foram obtidas as configurações estáveis dos defeitos, assim como as respectivas energias de formação e os níveis eléctricos (dadores e aceitadores).

keywords

Synthetic diamond, cobalt, point defects, colour centers, infrared absorption, photoluminescence, SEM, EDS, *ab initio* methods, density functional theory, pseudopotential, AIMPRO

abstract

This work presents both an experimental and theoretical study about the presence and incorporation of cobalt in synthetic diamonds. The experimental part, focus the growth of CVD diamond films on highly pure cobalt substrates, using MPCVD technique. The several growth depositions allow us to know the ideal conditions that lead to the growth of thick films on this type of substrates. The samples obtained were characterised in terms of their morphology and crystallographic purity, using SEM, XRD and Raman spectroscopy. The detection of impurities incorporated in the films was done by IR optical absorption, photoluminescence and EDS. From the results obtained with the addition of O₂ and N₂ during the CVD process, we were able to create models for the incorporation of cobalt in the films. One particular model show that cobalt is preferential incorporated at the crystallites grain boundaries in (111) crystallographic planes. The data from IR and photoluminescence analysis suggest the possibility that cobalt can also be incorporated into the film as point defects. The presence in the reactor's chamber of lighter impurities like hydrogen and nitrogen, can justify the detection of optically active centres in the IR and visible being associated to Co-H and Co-N complexes, some of them also observed in HPHT crystals. It is also considered the formation of some cobalt silicites in the films, incorporated in channels formed at the grain boundaries.

The theoretical part uses the fundamentals of DFT in the *ab initio* code AIMPRO with pseudopotentials in supercells, applied to simple cobalt and cobalt-hydrogen point defects. Tests to the pseudopotentials were carried out on the pure diamond lattice, metallic cobalt and simple molecules. Finally it was possible to develop stable models for some of these defects. Electronic structures, formation energies and donor and acceptor levels were calculated.

Índice

Índice.....	i
Lista das Tabelas.....	vii
Lista das Figuras.....	xi
Publicações.....	xviii
Motivação e Organização.....	1
 CAP. 1 DIAMANTE SINTÉTICO.....	 5
1.1 Introdução.....	5
1.2 Estrutura cristalina	7
1.2 Propriedades do diamante.....	8
1.2.1 Propriedades ópticas	8
1.2.2 Propriedades térmicas e eléctricas.....	8
1.2.3 Propriedades mecânicas e químicas	9
1.3 Diamante HPHT.....	10
1.4 Diamante CVD.....	11
1.4.1 Métodos CVD	13
1.4.2 Escolha do substrato	14
1.4.3 O ambiente químico da fase-gasosa	16
1.4.4 Nucleação do diamante.....	18
1.5 Defeitos em diamante	19
1.5.1 Defeitos pontuais.....	20
1.5.2 Impurezas e centros ópticos	21
1.5.3 Classificação dos diamantes.....	22
1.5.4 Lacunas e intersticiais de carbono.....	24
1.5.5 O azoto.....	24
1.5.6 O hidrogénio	26
1.5.7 O silício.....	28
1.6. O aquecimento do diamante	29
1.7 O cobalto no diamante.....	29
1.7.1 Centros ópticos	31
1.7.2 Centros paramagnéticos	33

1.8 O níquel no diamante	34
1.9 Diamante CVD em substratos de cobalto	35
Referências.....	37
 CAP. 2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	47
2.1 Introdução.....	47
2.2 Morfologia e textura	48
2.2.1 Microscopia electrónica de varrimento (MEV).....	49
2.2.2 Difrakção de raios-X (DRX).....	50
2.2.3 Espectroscopia Raman	51
2.2.3.1 Dispersão Raman	51
2.2.3.2 Espectros Raman do carbono.....	53
2.2.3.3 Detalhes experimentais.....	55
2.3 Identificação e caracterização de defeitos.....	55
2.3.1 Absorção no infravermelho	55
2.3.1.1 Modos vibracionais	57
2.3.1.2 Detalhes experimentais.....	58
2.3.2 Fotoluminescência	58
2.3.2.1 Transições electrónicas em semicondutores	58
2.3.2.2 Características dos centros ópticos.....	63
2.3.2.3 Detalhes experimentais.....	64
2.3.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	65
2.4 Deposição de diamante CVD	65
2.4.1 Detalhes experimentais	66
2.4.1.1 Os processos subida e descida	68
2.4.1.2 Limpeza das amostras	68
Referências.....	70
 CAP. 3 TEORIA AB-INITIO PARA MODELAÇÃO DE DEFEITOS EM CRISTAIS	73
3.1 Introdução.....	73
3.2 Equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos	73
3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	75
3.4 Aproximação do campo médio.....	76
3.5 Teoria de Hartree-Fock	77

3.6 Teoria do funcional da densidade	80
3.6.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn.....	80
3.6.2 As equações de Kohn-Sham	81
3.6.3 O funcional de troca-correlação	82
3.7 Pseudopotenciais	84
3.8 O código AIMPRO.....	85
3.8.1 O método da supercélula.....	86
3.8.2 Amostragem da zona de Brillouin.....	86
3.8.3 Funções de base no espaço real.....	87
3.8.4 Geometria atômica.....	88
3.9 O cálculo de observáveis	89
3.9.1 Módulo de compressibilidade	89
3.9.2 Energias de formação	89
3.9.3 Níveis dados e aceitadores	91
3.9.4 Modos locais de vibração.....	92
Referências	94
 CAP. 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: DIAMANTES HPHT	97
4.1 Introdução	97
4.2 Análise da absorção no infravermelho (FTIR)	99
4.3 Fotoluminescência (PL).....	110
4.3.1 O centro 2,277 eV	113
Referências	119
 CAP. 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: FILMES CVD	121
5.1 Introdução	121
5.2 Parâmetros de deposição e crescimento dos filmes	121
5.3 Caracterização dos filmes	124
5.3.1 Morfologia	124
5.3.1.1 Análise MEV	124
5.3.1.2 Análise DRX	127
5.3.2 Dispersão Raman.....	127
5.3.3 Análise EDS.....	131
5.4 Inclusões de cobalto	135

5.4.1 Análise EDS	141
5.5 A importância da grafite	142
5.6 Adição de oxigénio e azoto	144
5.6.1 Morfologia.....	146
5.6.2. Dispersão Raman	149
5.6.3 Análise EDS	151
5.7 Modelos para a incorporação do cobalto	154
5.8 Aquecimento dos filmes.....	157
5.8.1 Análise FTIR	158
5.8.2 O efeito do oxigénio na incorporação do cobalto.....	162
5.9 Fotoluminescência	165
Referências.....	167
 CAP. 6 MODELAÇÃO AB-INITIO DE DEFEITOS DE COBALTO EM DIAMANTE	 171
6.1 Introdução.....	171
6.2 Procedimento teórico	172
6.3 Testes	173
6.3.1 Diamante	173
6.3.2 Cobalto metálico (β -fcc).....	176
6.3.3 Moléculas simples.....	178
6.4 O cobalto isolado no diamante	179
6.4.1 O cobalto substitucional (Co_s)	179
6.4.2 O cobalto intersticial (Co_i)	183
6.4.3 Relação com os centros RES	187
6.5 Complexos de cobalto e hidrogénio no diamante.....	187
6.5.1 Complexos CoH	188
6.5.2 Complexos CoH_2	191
Referências.....	200
 CAP. 7 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....	 203
7.1 Diamantes HPHT.....	203
7.2 Filmes CVD.....	204
7.3 Modelos de defeitos de cobalto	206
7.4 Trabalho futuro	208

Lista das Tabelas

Tabela 1.1	Algumas das principais aplicações do diamante tendo por base as suas propriedades.....	6
Tabela 1.2	Classificação de diversos metais utilizados como substratos, de acordo com a sua interacção com o carbono.....	15
Tabela 1.3	Impurezas introduzidas na rede do diamante com indicação das que dão origem a centros ópticos.....	21
Tabela 1.4	As LZF dos diferentes estados de carga dos complexos azoto-lacuna no diamante.....	26
Tabela 1.5	Números de onda típicos de algumas vibrações, no infravermelho, atribuídas a grupos CH_x	27
Tabela 1.6	Principais propriedades físicas do cobalto hcp.....	30
Tabela 1.7	Parâmetros estruturais para as duas fases do cobalto.....	30
Tabela 1.8	Detalhes dos centros PL relacionados com o cobalto, observados em diamantes sintéticos HPHT.....	33
Tabela 2.1	Principais padrões DRX para o diamante.....	51
Tabela 4.1	Concentrações padrão das diferentes formas de azoto.....	102
Tabela 4.2	Estimativas das concentrações para as diferentes formas de azoto presentes nos diamantes, obtidas em quatro locais diferentes.....	103
Tabela 4.3	Identificação dos modos de elongação associados aos grupos CH_2 e CH_3	105
Tabela 4.4	Relações entre os máximos de absorção para os modos ν_s e ν_A dos grupos CH_2 e CH_3	106
Tabela 5.1	Parâmetros de deposição dos filmes de diamante obtidos em substratos de cobalto de elevada pureza.....	122
Tabela 5.2	Tempo de deposição, espessura e taxa de crescimento dos filmes de diamante CVD, obtidos em substratos de cobalto de elevada pureza.....	127
Tabela 5.3	Resultados da análise Raman, efectuada na superfície de crescimento dos filmes Co3, Co4, Co6 e Co8.....	130
Tabela 5.4	Características fundamentais dos PE observados na superfície de crescimento dos filmes.....	137

Tabela 5.5	Parâmetros de deposição dos filmes de diamante CVD obtidos em substratos de cobalto puro com a adição de oxigénio e de ar.....	145
Tabela 5.6	Tempo de deposição, espessura e taxa de crescimento dos filmes de diamante CVD obtidos em substratos de cobalto puro com a adição de oxigénio e de ar.....	146
Tabela 5.7	Resultados da análise Raman, efectuada na superfície de crescimento dos filmes Co14, Co15, Co16 e Co20.....	149
Tabela 5.8	Parâmetros do aquecimento dos filmes.....	157
Tabela 5.9	Frequências dos picos de absorção observados na região I, e sua evolução com o aquecimento dos filmes. Partindo da banda mais intensa (filme Co10), os picos são identificados por s, sofrendo sucessivas reduções de intensidade ↓ e acabando com intensidades praticamente nulas n (Co11).....	159
Tabela 5.10	Frequências dos principais picos de absorção observados na região II.....	160
Tabela 6.1	Parâmetro de rede (a_0), módulo de compressibilidade (B_0), sua derivada em ordem à pressão (B'_0) e comprimento de ligação C-C para o diamante.....	174
Tabela 6.2	Parâmetro de rede (a_0), B_0 e B'_0 para o cobalto metálico β-fcc.....	177
Tabela 6.3	Comprimentos e frequências de vibração da molécula H ₂ , CoH e CoH ₂ ...	178
Tabela 6.4	Resultados da relaxação do cobalto substitucional no diamante, em diferentes estados de carga. Comparação do spin (S), simetria do defeito e energia de formação (E_f) com os dados da ref. [6].....	181
Tabela 6.5	Resultados da relaxação do cobalto intersticial no diamante, em diferentes estados de carga. Comparação do spin (S), simetria do defeito e energia de formação (E_f) com os da ref. [6].....	183
Tabela 6.6	Resultados da relaxação dos complexos CoH no diamante, em diferentes estados de carga. Foi encontrado o spin (S) e a simetria correspondente à configuração mais estável. Para estas configurações foram obtidos os comprimentos de ligação Co-H e as energias de formação (E_f).....	189
Tabela 6.7	Frequências dos modos locais de vibração para o defeito CoH nos estados de carga positivos. Indicam-se os átomos que participam da vibração, e o tipo de modo.....	190

Tabela 6.8	Complexos CoH_2 no diamante, em diferentes estados de carga. Para as configurações finais, foram obtidos o spin (S), os comprimentos de ligação CoH e os ângulos de ligação HCoH assim como as energias de formação (E_f).....	193
Tabela 6.9	Frequências dos modos locais de vibração para o defeito CoH_2 nos estados de carga positivos. Indicam-se os átomos que participam da vibração, e o seu tipo.....	194

Lista das Figuras

Figura 1.1	Célula unitária da rede do diamante.....	7
Figura 1.2	Diagrama de fases do carbono.....	10
Figura 1.3	Limites típicos da morfologia dominante dos diamantes HPHT em função da pressão e temperatura.....	11
Figura 1.4	Ilustração da secção transversal de um filme de diamante CVD policristalino, onde é evidente o crescimento em forma de colunas e as FG.....	12
Figura 1.5	Esquema típico dos processos que ocorrem nos reactores CVD.....	13
Figura 1.6	Esquema de funcionamento de um reactor MPCVD típico.....	14
Figura 1.7	Esquema da superfície do diamante: (a) preenchimento das ligações sp^3 <i>incompletas</i> dos átomos de carbono; (b) processo de remoção do hidrogénio da superfície com a criação de lugares de carbono activos....	17
Figura 1.8	Os defeitos pontuais que podem ser encontrados na rede do diamante....	20
Figura 1.9	Espectros característicos da absorção no IV para os cinco tipos de diamantes.....	23
Figura 1.10	Espectros típicos da fotoluminescência de diamantes HPHT recém-crescidos, obtidos a partir de solventes contendo cobalto: a) sem qualquer aquecimento adicional; b) e c) submetidos a temperaturas onde ocorre a agregação do azoto, sem e com 1 μs de tempo de atraso, respectivamente.....	32
Figura 1.11	Possíveis estruturas para defeitos de cobalto e de cobalto-azoto no diamante: (a) cobalto numa bi-lacuna; (b) cobalto num bi-lacuna com um azoto vizinho - centro monoclinico O4; (c) centro trigonal PL 2,367 eV.....	34
Figura 2.1	Variação na forma dos cristais em função da razão das velocidades dos planos (100) e (111).....	49
Figura 2.2	Esquema de um microscópio electrónico de varrimento (MEV).....	49
Figura 2.3	As interacções que dão origem às linhas Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.....	52
Figura 2.4	Esquema de um interferómetro FTIR típico.....	56

Figura 2.5	Alguns dos processos que dão origem à luminescência: a) excitónica; b) excitação livre; c) excitação ligado a defeitos; d) fosforescência; e) dador-aceitador; f) e g) defeitos profundos.....	60
Figura 2.6	Diagrama da coordenada configuracional com as transições não-radiativas: a) conversão interna; b) cruzamento intersistema, para o caso de ocorrerem entre níveis singuleto e tripleto.....	61
Figura 2.7	Diagrama da coordenada configuraional, ilustrando o cruzamento entre dois níveis electrónicos.....	62
Figura 2.8	Montagem experimental utilizada na fotoluminescência das amostras....	64
Figura 2.9	Reactor MPCVD utilizado na deposição dos filmes de diamante em substratos de cobalto de elevada pureza.....	67
Figura 3.1	Esquema ilustrando a energia deformação E_f para três estados de carga de um sistema, em função da energia de Fermi (E_F).....	91
Figura 4.1	Os diamantes HPHT: a) SY-1; b) SY-2, com indicação da família de planos cristalográficos (111). As setas indicam as zonas mais claras dos critais.....	98
Figura 4.2	Desenho dos diamantes onde se encontram delimitadas, a cor cinzenta, as zonas mais claras. Os círculos coloridos representam as posições e as áreas onde foram registados os espectros FTIR.....	99
Figura 4.3	Espectros típicos da absorção no infravermelho para os dois diamantes: a) SY-1; e b) SY-2.....	100
Figura 4.4	Espectros de absorção no infravermelho para os diamantes SY-1 e SY-2, em função do local das amostras analisado.....	101
Figura 4.5	Espectros da absorção de um fonão normalizados para as formas C, A, B e N^+ , do azoto no diamante.....	102
Figura 4.6	Ajustes típicos realizados sobre os espectros experimentais na região dos 800 a 1400 cm^{-1} , para as amostras SY-1 e SY-2.....	103
Figura 4.7	Espectro FTIR dos diamantes SY-1 e SY-2, na região 2700 – 3100 cm^{-1} . Inserido na figura, o gráfico FTIR da parafina líquida.....	105
Figura 4.8	Espectros FTIR típicos dos dois diamantes na zona 1334 – 150 cm^{-1} . Como comparação, apresenta-se o espectro correspondente de um diamante tipo IIa.....	107

Figura 4.9	Espectros FTIR típicos dos dois diamantes nas zonas 1500-1850 cm^{-1} e 680-790 cm^{-1}	108
Figura 4.10	Evolução da intensidade dos picos de absorção em função dos locais das amostras SY-1 e SY-2.....	109
Figura 4.11	Imagem ampliada do diamante SY-1 no microscópio óptico, com indicação das regiões I e II, assim como das áreas (a vermelho) onde dominam as inclusões.....	110
Figura 4.12	Espectros PL típicos, para os dois diamantes, obtidos a uma temperatura de 13 K, com o laser a incidir na região II.....	111
Figura 4.13	Espectros PL típicos, para os dois diamantes, obtidos a uma temperatura de 13 K, com o laser focado nas micro-inclusões da região I.....	112
Figura 4.14	Espectro da LZF do centro 2,277 eV, obtido a 13 K.....	113
Figura 4.15	Influência da temperatura na intensidade das linhas do centro 2,277 eV..	114
Figura 4.16	Variação do logaritmo natural de I_2/I_1 com o inverso da temperatura.....	115
Figura 4.17	Ajuste da emissão 2,2788 eV, a 13 K, para: a) uma função do tipo lorentziana; b) duas funções do tipo lorentzianas (2,2790 eV e 2,2786 eV).....	116
Figura 4.18	Influência da temperatura na energia das emissões 2,2850 eV e 2,2926 eV, do centro 2,277 eV.....	117
Figura 4.19	Modelos para as transições electrónicas que ocorrem no centro 2,277 eV: a) referência [12]; b) este trabalho.....	118
Figura 5.1	Fotografias obtidas num microscópio óptico da superfície de crescimento da amostra: (a) Co1 (ampliação 20x); (b) Co2 (ampliação 100x).....	123
Figura 5.2	Imagens MEV da secção transversal dos filmes: a) Co3, b) Co4, c) Co6 e d) Co8.....	125
Figura 5.3	Imagens MEV da superfície superior dos filmes: a) Co3, b) Co4, c) Co6 e d) Co8.....	126
Figura 5.4	Espectros DRX dos filmes: a) Co4, b) Co6, c) Co8.....	128
Figura 5.5	Análise micro-Raman efectuada na superfície de contacto do filme com o substrato, para os filmes: a) Co3, b) Co4, c) Co7 e d) Co10.....	129

Figura 5.6	Espectro micro-Raman típico, obtido no centro da superfície de crescimento dos filmes Co3, Co4, Co6 e Co8. Indicação dos parâmetros posição (A) e largura a meia altura (B) do pico Raman do diamante. Intensidade integrada das componentes diamante (ID) e não-diamante (IC).....	130
Figura 5.7	Análise EDS efectuada na superfície: a) de crescimento e b) inferior, do filme Co3.....	131
Figura 5.8	Pormenor da secção transversal do filme Co3 e das áreas rectangulares de A a I onde se efectuou a análise EDS.....	132
Figura 5.9	Espectros EDS obtidos ao longo da secção transversal do filme Co3.....	132
Figura 5.10	Concentrações absolutas de cobalto e silício ao longo da secção transversal do filme Co3.....	133
Figura 5.11	Espectros EDS típicos obtidos na superfície de crescimento dos filmes da tabela 5.1.....	134
Figura 5.12	Imagem MEV característica da superfície de crescimento do filme Co4 com os referidos aglomerados de cobalto. Ampliação de um desses aglomerados.....	135
Figura 5.13	Imagem MEV da superfície de crescimento do filme Co4. Em pormenor os pequenos pontos escuros (PE) observados nas fronteiras de grão.....	137
Figura 5.14	Imagens SEM da superfície de crescimento dos filmes: a) Co3; b) Co4; c) Co6 e d) Co8. À esquerda, a distribuição superficial dos PE. À direita, ampliação de um destes PE identificados por □.....	138
Figura 5.15	Gráfico da variação de σ em função da espessura do filme. Ajuste dos pontos experimentais a funções de decaimento mono e bi-exponencial. Inserido, o gráfico da variação de σ e do tamanho médio das cristalites em função da espessura do filme.....	140
Figura 5.16	Análise EDS efectuada dentro (D) e fora (F) dos canais dos respectivos filmes.....	141
Figura 5.17	Imagens MEV, espectros Raman e EDS do filme Co9 obtidos na: a) superfície inferior imediatamente após a deposição e b) superfície inferior após o tratamento em plasma de hidrogénio atómico.....	143

Figura 5.18	Imagens MEV da secção transversal dos filmes: a) Co14, b) Co15, c) Co16 e d) Co20.....	147
Figura 5.19	Imagens MEV da superfície de crescimento dos filmes: a) Co14, b) Co15, c) Co16 e d) Co20.....	148
Figura 5.20	Análise micro-Raman efectuada na superfície de contacto do filme com o substrato, para os filmes: a) Co14, b) Co15, c) Co16, d) Co20.....	150
Figura 5.21	Análise EDS efectuada na superfície inferior dos filmes Co14, Co15, Co16 e Co20.....	152
Figura 5.22	Gráfico das concentrações absolutas de cobalto e oxigénio na superfície inferior dos filmes.....	152
Figura 5.23	Imagens MEV e respectivos espectros EDS do filme Co20: a) na superfície de crescimento; b) no espaço entre as cristalites; c) num aglomerado de partículas de cobalto na superfície do filme.....	153
Figura 5.24	Modelos para a incorporação do cobalto nos filmes durante o crescimento: b) a e) modelo 1 - Sem O ₂ ; f) a h) modelo 2 - Com O ₂ durante a nucleação; i) a l) modelo 3 - Com O ₂ durante o crescimento...	155
Figura 5.25	Espectros FTIR dos filmes aquecidos.....	158
Figura 5.26	a) Variação da intensidade de absorção da banda entre os 1500 e 1800 cm ⁻¹ , para diversos aquecimentos; b) Ajuste da banda a quatro funções do tipo gaussianas simples.....	159
Figura 5.27	Detalhe das bandas de absorção observadas no IV na região entre os 900 cm ⁻¹ e os 1500 cm ⁻¹ , para os filmes da tabela 5.7.....	160
Figura 5.28	Detalhe da banda de absorção associada às vibrações do grupo CH, para os filmes da tabela 6.7.....	161
Figura 5.29	Espectros FTIR dos filmes Co10 e Co21, obtidos sem e com oxigénio, respectivamente.....	163
Figura 5.30	Fotoluminescência característica do filme Co6 na região do visível – comparação com o espectro obtido para o diamante HPHT SY-1. Pormenor do centro óptico 1,681 eV, observado no filme Co6.....	165
Figura 6.1	Supercélula do diamante com 64 átomos.....	173
Figura 6.2	Gráfico da energia por átomo de carbono em função do volume. Os pontos representam os valores calculados enquanto que a linha o ajuste efectuado à equação de estado de Murnaghan.....	174

Figura 6.3	Espectro Raman calculado para o diamante.....	175
Figura 6.4	Estrutura de bandas electrónica, calculada para o diamante. As linhas inferiores e superiores representam, os níveis electrónicos ocupados da banda de valência e os níveis desocupados da banda de condução, respectivamente.....	176
Figura 6.5	Gráfico da energia por átomo de cobalto em função do volume. Ajuste realizado com base na equação de estado de Murnaghan.....	177
Figura 6.6	Distorções consideradas para o defeito cobalto substitucional, partindo da configuração tetraédrica (T_d). Círculos mais pequenos representam átomos de carbono e o maior o átomo de cobalto.....	180
Figura 6.7	Estados de Kohn-Sham para o cobalto substitucional, no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.....	182
Figura 6.8	Diferentes simetrias consideradas para o defeito cobalto intersticial no diamante.....	183
Figura 6.9	Esquema representando a localização, no gap, dos níveis dadores e aceptadores para os defeitos Co_s , Co_i . Para comparação, são apresentados os valores correspondentes aos defeitos Ni_s e Ni_i encontrados na literatura.....	184
Figura 6.10	Estados de Kohn-Sham para o cobalto intersticial, no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.....	185
Figura 6.11	Gráfico da variação da energia de formação (E_f), para os defeitos Co_s e Co_i em diferentes estados de carga, em função da energia de Fermi do diamante.....	186
Figura 6.12	Possíveis locais para o hidrogénio no diamante.....	188
Figura 6.13	Diferentes configurações dos complexos CoH: Co substitucional com um átomo de hidrogénio em várias posições.....	188
Figura 6.14	Comprimentos de ligação do cobalto aos átomos de carbono vizinhos com o hidrogénio na posição: a) C, para o estado 2+; b) AB, para o estado neutro.....	189

Figura 6.15	Esquema ilustrando o modo v do defeito CoH.....	190
Figura 6.16	Estados de Kohn-Sham para o defeito CoH, no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.....	191
Figura 6.17	Diferentes configurações dos complexos CoH ₂ utilizadas nos cálculos. Indicada por setas encontram-se as configurações dos defeitos após a relaxação dos átomos.....	192
Figura 6.18	Esquema ilustrando os modos mais energéticos dos defeitos: a) (CoH ₂) ⁺ e b) (CoH ₂) ²⁺	194
Figura 6.19	Estados de Kohn-Sham para o defeito CoH ₂ , no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.....	196
Figura 6.20	Esquema representando a localização, no gap, dos níveis dadores e aceitadores para os defeitos CoH, CoH ₂	196
Figura 6.21	Gráfico da variação da energia de formação (E_f), para os defeitos CoH e CoH ₂ em diferentes estados de carga, em função da energia de Fermi do diamante.....	197
Figura 6.22	Gráfico da variação da energia de formação (E_f), para os defeitos Co _s , Co _i , CoH e CoH ₂ , nos estados de carga positivos, em função da energia de Fermi do diamante.....	198

Publicações

Tese

Free-standing diamond films grown on cobalt substrates, M. A. Neto, Qi Hua Fan, E. Pereira, Diamond and Related Materials 10 (2001) 316-321.

Influence of oxygen and nitrogen addition during growth of CVD diamond on pure cobalt substrates, M.A. Neto, E. Pereira, Diamond and Related Materials 15 (2006) 465-471.

Outras

Investigation of hydrogen incorporation in CVD diamond films using infrared reflection spectroscopy. C.J. Tang, A.J. Neves, M.A. Neto, A.J.S. Fernandes, Diamond Related Materials 13 (2004) 769–775.

A comparison study of hydrogen incorporation among nanocrystalline, microcrystalline and polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition, C.J. Tang, M.A. Neto, M.J. Soares, A.J.S. Fernandes, A.J. Neves, J. Grácio, Thin Solid Films 515 (2007) 3539–3546.

Motivação e Organização

Apesar de o diamante ter sido sintetizado, pela primeira vez, há mais de cinquenta anos, ainda é hoje um material que desperta enorme interesse do ponto de vista científico e tecnológico. A razão encontra-se sobretudo nas actuais e promissoras aplicações tecnológicas, como resultado do seu singular conjunto de propriedades físico-químicas. Assim, nos últimos 10-15 anos, houve um crescente interesse pelos processos que levam à sua produção, em particular pela síntese de revestimentos em diamante (diamante CVD). De facto, as características especiais do diamante CVD permitem um maior e diversificado conjunto de aplicações industriais, comparativamente aos diamantes HPHT. Como exemplos dessas aplicações temos a deposição de filmes aderentes em metais, ou ligas metálicas, por exemplo no revestimento de ferramentas e utensílios de corte e de desgaste rápido, e ainda na produção de filmes utilizados como janelas ópticas, em lasers de alta potência.

Visto que, em muitas situações, o cobalto se encontra presente nos substratos utilizados na deposição do diamante, é importante conhecer os efeitos deste elemento nos processos de crescimento e nas características finais dos filmes obtidos. Por outro lado, a incorporação de impurezas na rede cristalina do diamante pode alterar algumas propriedades do cristal, em particular as ópticas. Actualmente, existe um grande interesse em conhecer as propriedades dos defeitos em diamante que contêm metais de transição. De facto, os átomos dos metais de transição encontram-se quase sempre em diferentes estados de carga, podendo ser utilizados, por exemplo, em processos fotocromáticos e de transferência de carga em dispositivos opto-electrónicos. Neste contexto, o cobalto e o níquel são, até ao momento, os únicos metais de transição que, quando utilizados em solventes catalíticos, na síntese de diamante HPHT, originam defeitos opticamente activos. Contudo, subsiste ainda dúvida se essa incorporação ocorre sob a forma de micro-inclusões ou de ligações atómicas à rede.

Apesar de existirem semelhanças entre os centros de cobalto e de níquel encontrados em diamantes HPHT, não se compreende por que motivo os primeiros são significativamente em menor número. Ao mesmo tempo, pretende-se saber se é possível criar alguns desses centros no diamante CVD, onde as condições de síntese são significativamente diferentes daquelas que dão origem às amostras HPHT.

Neste trabalho, tentaremos pois compreender como o cobalto pode ser incorporado numa rede covalente tão densa como a do diamante e quais os defeitos de cobalto mais

favoráveis. A TFD e o código *ab-initio* AIMPRO vão permitir modelar esses defeitos e calcular algumas propriedades do diamante. O cálculo de observáveis, que podem ser medidos experimentalmente em amostras reais, servirão para comparar e validar os modelos adotados.

No que respeita à estrutura da tese, esta encontra-se organizada da seguinte forma:

- No primeiro capítulo, é feita uma breve descrição das propriedades e principais aplicações do diamante e dos aspectos mais importantes relacionados com a sua síntese; é dado especial destaque à síntese do diamante CVD, que apresenta diferenças substanciais relativamente aos HPHT; são enumerados alguns dos principais defeitos pontuais e referidas as impurezas que é possível encontrar/incorporar na rede do diamante. No final do capítulo, são descritos os defeitos de cobalto conhecidos (centros ópticos e paramagnéticos), assim como os principais problemas do crescimento de diamante CVD em substratos que contêm cobalto;

- A descrição das diferentes técnicas experimentais utilizadas neste trabalho é apresentada no capítulo 2, assim como os respectivos fundamentos teóricos em que estas se baseiam; são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar a morfologia das amostras e para identificar as impurezas presentes na rede cristalina; no final apresentamos o método escolhido para a deposição de diamante CVD e os respectivos parâmetros que podem influenciar as características finais das amostras obtidas;

- No capítulo 3, é descrita a Teoria dos Funcionais da Densidade (TFD), teoria esta em que se baseia a maior parte dos actuais códigos *ab-initio* utilizados na modelação de sistemas de muitas partículas; neste capítulo, é descrito o código AIMPRO (utilizado em todos os cálculos deste trabalho) com a metodologia da supercélula; são apresentados alguns observáveis obtidos com este código e que podem ser comparados com os resultados experimentais;

- Os estudos realizados nos diamantes HPHT e CVD encontram-se nos capítulos 4 e 5, respectivamente; para os diamantes HPHT, a análise focou essencialmente o comportamento óptico dos cristais, nomeadamente a absorção no infravermelho e a fotoluminescência sob excitação no ultravioleta; foi estudado o centro 2.277 eV (que se pensa estar associado ao cobalto) e apresentado um modelo para as transições luminescentes observadas; relativamente aos filmes CVD, estes foram sujeitos à mesma análise que os HPHT, e ainda caracterizados ao nível da sua morfologia superficial e qualidade cristalina antes e após aquecimentos sucessivos; são ainda apresentados modelos para a nucleação e o crescimento do diamante em substratos de cobalto de elevada pureza;

- A aplicação do código AIMPRO a defeitos de cobalto e cobalto-hidrogénio no diamante surge no capítulo 6; os modelos aqui propostos podem ser justificados pela convergência da energia total do sistema e das forças nos átomos; calculamos certos observáveis, em especial os níveis eléctricos no gap, os modos locais de vibração (MLV), e procuramos estabelecer uma comparação com as frequências observadas experimentalmente;

- Por fim, no capítulo 7, é feita uma síntese das principais conclusões sobre a presença do cobalto em diamantes sintéticos e são também apresentadas algumas propostas de trabalho futuro.

Capítulo 1

DIAMANTE SINTÉTICO

1.1 Introdução

O diamante, desde tempos imemoriais, foi sempre objecto de admiração, e até mesmo de cobiça, devido ao seu inconfundível brilho e raridade. Actualmente, o diamante apresenta, para além de um elevado valor comercial, um enorme potencial científico e tecnológico. Esse potencial resulta de comportamentos ópticos, eléctricos, térmicos e mecânicos únicos, não havendo nenhum outro material que consiga reunir um tão vasto e extraordinário conjunto de propriedades físicas.

A crescente utilização de diamantes sintéticos em aplicações industriais, deve-se fundamentalmente à diminuição dos custos com a sua produção, juntamente com uma substancial melhoria da qualidade final do produto.

De todas as suas propriedades, as mecânicas são, sem dúvida alguma, aquelas que actualmente ainda consomem a maior parte da produção mundial de diamantes naturais e sintéticos quer no fabrico de máquinas e acessórios de corte quer em brocas e ferramentas de desgaste rápido. Logo a seguir, surgem as aplicações que tiram partido das suas propriedades ópticas. A deposição de diamante em grandes áreas (sob a forma de filmes) de qualidade comparável à dos melhores diamantes naturais e sintéticos, motivou por exemplo, a sua aplicação em janelas ópticas, utilizadas em lasers de alta potência (lasers de

CO₂ a 10,6 μm). Estas janelas também podem ser utilizadas, em sensores de infravermelho, em aviões, onde existem condições particularmente adversas de pressão e temperatura características das grandes altitudes.

Um dos principais problemas dos equipamentos electrónicos é o seu correcto arrefecimento. Estes equipamentos produzem grandes quantidades de calor numa pequena área, originando enormes fluxos de calor (da ordem dos kWcm^{-2}). A excepcional condutividade térmica do diamante e a possibilidade da sua utilização em grandes áreas fazem do diamante CVD um excelente dissipador de calor.

Conjugando diferentes propriedades do diamante, podemos encontrar um grande número de utilizações. Apresentamos na tabela 1.1 algumas das possíveis aplicações do diamante com base nas suas propriedades.

Tabela 1.1 Algumas das principais aplicações do diamante tendo por base as suas propriedades [1].

	A p l i c a ç õ e s				
	Ferramentas Abrasivos Componentes estruturais Rolamentos	Dissipadores de calor Revestimentos Implantes médicos	Janelas raios-X Janelas IV Janelas de lasers	Detectores de alta energia Condensadores Microelectrónica	Visores Detectores UV Disjuntores ópticos Guias de onda
Mecânicas	•	•	•		
Térmicas	•	•	•	•	•
Químicas	•	•	•	•	
Ópticas			•		•
Electrónicas e Opto- electrónicas		•		•	•

1.2 Estrutura cristalina

O diamante puro é composto unicamente pelo elemento carbono pertencente ao grupo IV da tabela periódica. Neste grupo, os elementos têm a camada de valência semi-preenchida, numa configuração electrónica $ns^2 np^2$, onde n toma valores inteiros de 2 a 5. Estas orbitais podem formar orbitais híbridas tetraédricas sp^3 , originando sólidos, onde os elementos químicos, tais como o carbono, o silício e o germânio, cristalizam na chamada *estrutura do diamante* [2]. É possível visualizar esta estrutura como sendo formada por duas redes cúbicas de faces centradas (*fcc*), separadas ao longo da diagonal da célula cúbica por 1/4 dessa distância. Ou seja, a referida estrutura apresenta dois átomos por célula primitiva unitária, onde cada átomo tem quatro próximos vizinhos num arranjo tetraédrico (figura 1.1).

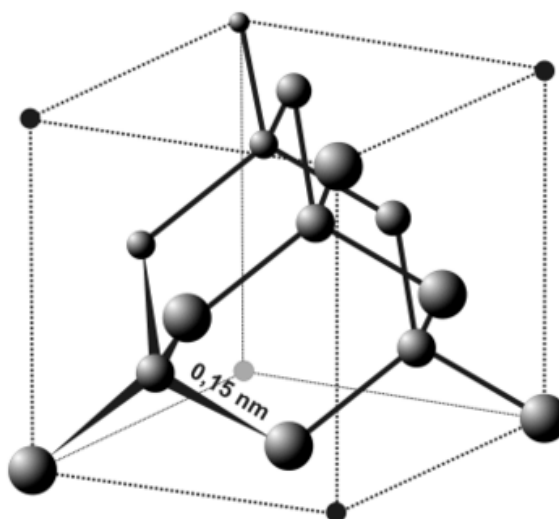


Figura 1.1 Célula unitária da rede do diamante.

No diamante, cada átomo de carbono está a 1,54 Å do seu próximo vizinho, sendo a dimensão da célula unitária a de 3,567 Å a 298 K [3]. A célula unitária é constituída por 8 átomos, ou seja, $1,77 \times 10^{23}$ átomos/cm³, tornando, deste modo, o diamante o material com a maior densidade atômica, com uma densidade volúmica de 3,515 g/cm³.

1.2 Propriedades do diamante

1.2.1 Propriedades ópticas

No seu estado de elevada pureza, o diamante apresenta uma enorme banda de transmissão óptica (*gap*) de 5,45 eV a 298 K e um índice de refração muito pouco comum para um material transparente, cerca de 2,41 a 591 nm [2]. Contudo, diamantes com estas características são extremamente difíceis de encontrar e de produzir. De facto, a grande maioria dos diamantes apresenta impurezas e defeitos que podem influenciar as suas propriedades ópticas [3].

Um aspecto importante, relacionado com as propriedades ópticas do diamante, diz respeito à *temperatura de Debye* (θ). Este material apresenta um valor de θ especialmente elevado (quase 2000 K [4]), o mais alto de todos os sólidos. Como a temperatura de Debye define a frequência máxima permitida (ν_{\max}) do espectro de vibrações do sólido, através da equação

$$\theta = \frac{h \nu_{\max}}{k} \quad (1.1)$$

onde h a constante de Planck e k a constante de Boltzman, é de esperar que muitos centros ópticos no diamante mantenham as suas características espectrais a temperaturas relativamente altas. Por exemplo, alguns centros fotoluminescentes mantêm-se activos mesmo acima dos 800 K.

1.2.2 Propriedades térmicas e eléctricas

Uma outra consequência da elevada temperatura de Debye é a sua condutividade térmica. Ao contrário dos metais, o diamante não contém electrões livres, contudo, as fortes ligações covalentes e a pequena massa dos átomos de carbono permitem que a energia térmica seja transmitida rapidamente. Isto resulta numa condutividade térmica que, à temperatura ambiente e dependendo da pureza do diamante, se situa no intervalo 895-2300 W m⁻¹ K⁻¹ [5]. O seu valor é o mais alto de todos os sólidos para o intervalo de 80 K a 1200 K, chegando a ser cerca de cinco vezes superior ao do cobre a 300 K. A presença de impurezas, como o azoto, pode reduzir para cerca de metade a condutividade térmica à temperatura ambiente, quando comparados com diamantes de elevada pureza [6].

O calor específico do diamante é o menor de qualquer sólido, para o intervalo de temperaturas entre 0 e 800 K. A 300 K, o seu valor é de $6,195 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. O coeficiente de expansão térmica do diamante é também muito baixo, aumentando apenas de $0,8 \times 10^{-6}$ para $4,8 \times 10^{-6}$ no intervalo de 300 a 1200 K.

A condutividade eléctrica do diamante é ainda mais sensível à presença de impurezas. À 300 K, o *gap* indirecto de 5,45 eV do diamante é suficientemente grande para que a concentração intrínseca de portadores na banda de condução seja praticamente desprezável. De facto, a esta temperatura, o diamante é um isolador eléctrico com uma constante dieléctrica de 5,7. Os valores típicos da resistividade de diamantes puros encontram-se no intervalo de $10^{14} - 10^{16} \Omega \text{ cm}$. Contudo, a introdução de boro na rede cristalina cria buracos na banda de valência, originando alterações profundas na condutividade eléctrica. Podem assim ser conseguidas resistividades na ordem de $0.1 \Omega \text{ cm}$, conferindo ao diamante propriedades características de semicondutores *tipo p*. A mobilidade dos buracos no diamante é cerca de $1600 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, valor este que é consideravelmente superior à mobilidade dos buracos no silício e no arseneto de gálio.

1.2.3 Propriedades mecânicas e químicas

O diamante é uma das substâncias mais duras que se conhece, atingindo o valor máximo de 10 na escala de Mohs [7], como resultado das fortes ligações covalentes dos seus átomos de carbono. Apresenta ainda a menor compressibilidade, o maior módulo elástico e a maior velocidade isotrópica do som (18000 m/s), quando comparado com qualquer outra substância.

Também como resultado das fortes ligações covalentes, o diamante é considerado quimicamente inerte e extremamente tolerante à radiação. Contudo, quando aquecido a altas temperaturas, reage facilmente com agentes oxidantes, como é o caso do aquecimento na presença do oxigénio, a partir dos 900 K. A altas temperaturas, o diamante fica igualmente vulnerável a ataques químicos de alguns metais formadores de carbonetos, como o tungsténio, tântalo, titânio e zircónio, e a solventes de carbono, como o ferro, níquel, cobalto, manganésio, crómio e platina.

1.3 Diamante HPHT

Em 1955, foi realizada, pela primeira vez, a síntese do diamante a partir da grafite, recorrendo ao diagrama de fases do carbono (figura 1.2). De acordo com este diagrama, verifica-se que a grafite é a fase mais estável sob condições normais de pressão e temperatura, convertendo-se em diamante, quando sujeita a pressões e temperaturas relativamente altas. Como forma de acelerar o processo de conversão, são normalmente utilizados solventes catalisadores compostos por metais de transição, como o crómio, o tântalo, o ferro, o níquel e o cobalto [8].

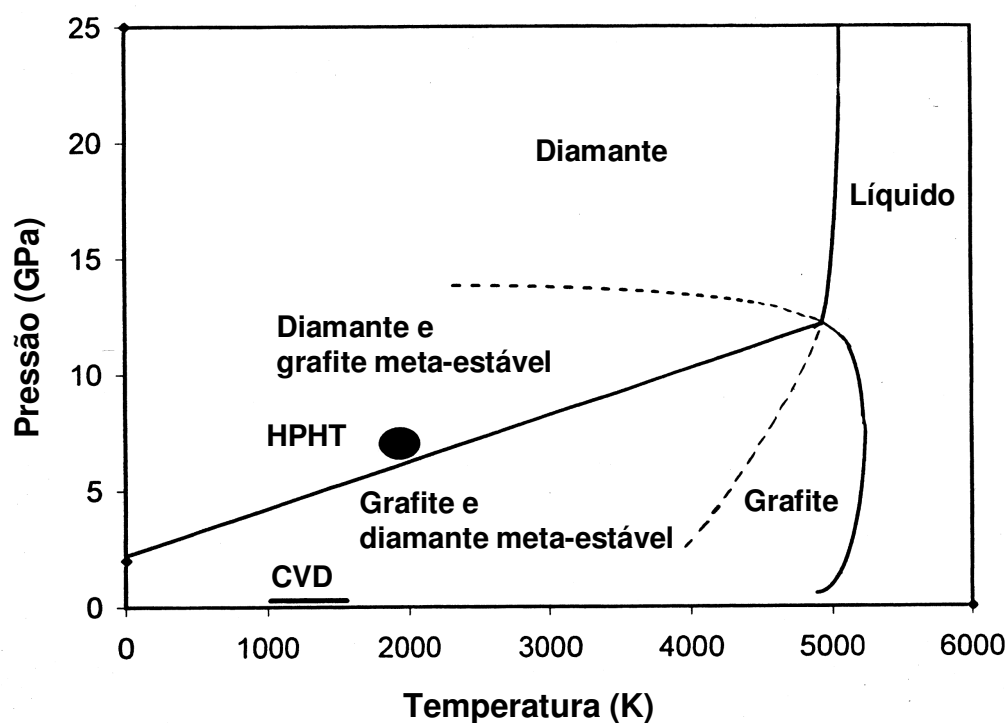


Figura 1.2 Diagrama de fases do carbono [3].

Os diamantes obtidos por este processo são referidos como diamantes HPHT (*High Pressure High Temperature*), sendo a respectiva morfologia bastante diversa e fortemente dependente da temperatura de síntese. Para uma dada pressão e temperaturas próximas do limite inferior de síntese, são preferencialmente formados diamantes cúbicos, enquanto que os octaédricos formam-se a temperaturas mais altas, próximas do limite superior [9] (fig. 1.3).

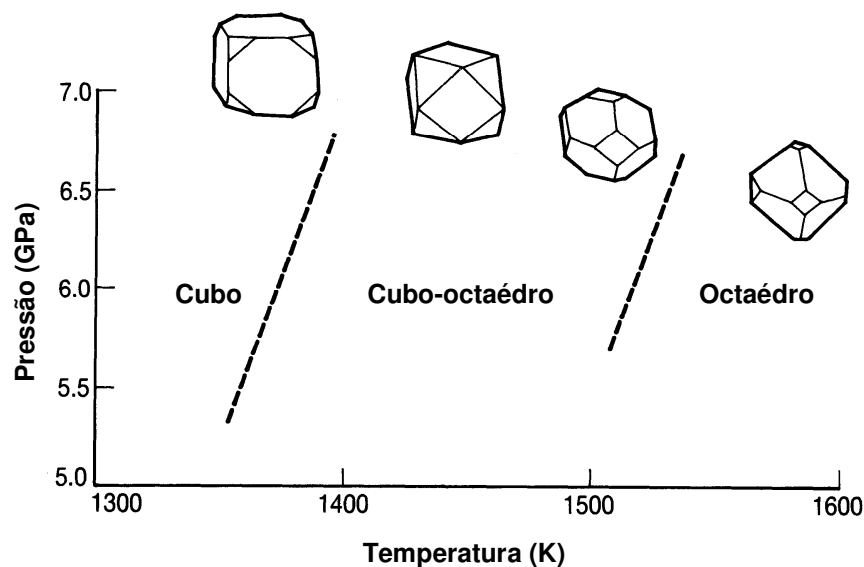


Figura 1.3 Limites típicos da morfologia dominante dos diamantes HPHT, em função da pressão e temperatura.

A maior parte da produção anual dos diamantes sintéticos HPHT é destinada às indústrias de corte e de abrasivos. A sua utilização, num maior número de aplicações, encontra-se apenas limitada pelo reduzido tamanho dos cristais, que muito raramente chegam a ultrapassar, em volume, alguns milímetros cúbicos. Esta limitação foi, em grande parte, ultrapassada com a criação do diamante CVD, depositado sob vários materiais e em áreas que podem chegar a algumas dezenas de centímetros quadrados.

1.4 Diamante CVD

De acordo com o diagrama de fases do carbono, apresentado na figura 1.2, a fase diamante não é a de menor energia. Contudo, verifica-se que uma vez esta fase estabelecida, e sob condições ambientes de pressão e temperatura, o diamante não se converte espontaneamente na fase grafite. Estas fases estruturais, cujas energias se encontram fora do mínimo, são conhecidas por *fases* ou *estados meta-estáveis*. No entanto, a deposição de diamante meta-estável a pressões e temperaturas tão baixas, é apenas possível sob condições de deposição muito específicas, controladas em reactores próprios. Nestes reactores, a deposição do diamante pode ser realizada numa grande variedade de substratos como o silício, metais de transição, vidros, ligas metálicas, polímeros, etc. O diamante assim obtido apresenta, na sua grande maioria, espessuras com apenas alguns

micra e características típicas de filmes, pelo que são muitas vezes referidos como *filmes de diamante CVD* (de Chemical Vapor Deposition). Actualmente existe um crescente interesse pela utilização deste tipo de filmes em aplicações que vão desde o simples revestimento de materiais, detectores, dissipadores de calor, janelas ópticas, até ao fabrico de semicondutores de alta temperatura, biosensores, etc.

A grande maioria das técnicas CVD caracteriza-se por originar filmes *policristalinos* que apresentam na sua secção transversal uma estrutura típica de um crescimento em forma de colunas, conhecidas por *cristalites* (figura 1.4) [10, 11]. As separações entre as cristalites, ou fronteiras de grão (FG), constituem defeitos estruturais que podem influenciar as propriedades dos filmes.

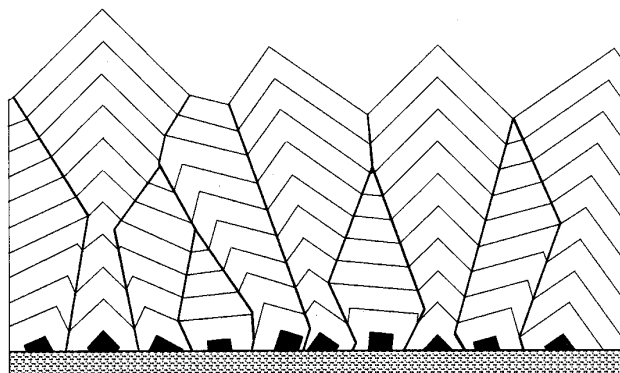


Figura 1.4 Ilustração da secção transversal de um filme de diamante CVD policristalino, onde é evidente o crescimento em forma de colunas e as FG.

Não obstante existirem diversos métodos capazes de criar as correctas condições de deposição que originam o crescimento do diamante CVD, todos eles têm em comum a necessidade de:

- 1) gases contendo carbono e hidrogénio;
- 2) uma fonte de energia (p.ex. térmica, eléctrica, óptica), necessária para originar a dissociação molecular dos gases fornecidos;
- 3) um substrato para a deposição do diamante.

O esquema da figura 1.5 representa os processos mais comuns que podem ocorrer num reactor durante a deposição dos filmes.

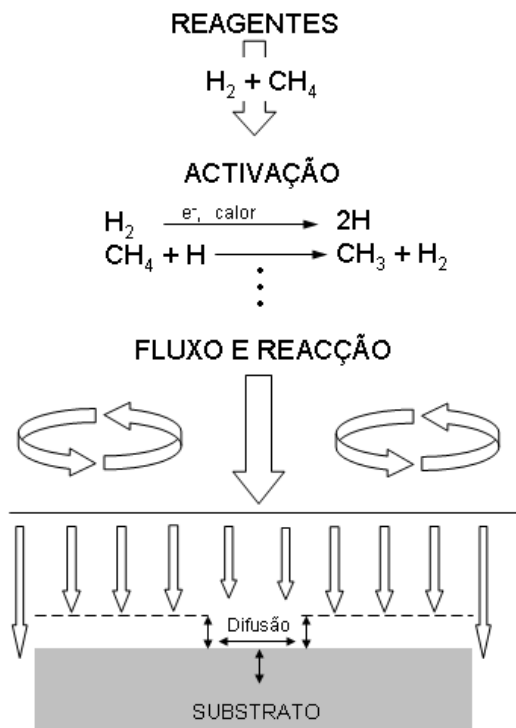


Figura 1.5 Esquema típico dos processos que ocorrem nos reactores CVD [12].

As características morfológicas e físicas dos filmes obtidos vão depender dos parâmetros de deposição adoptados. Além disso, estes são ajustados de acordo com as especificidades do próprio reactor utilizado e do substrato onde vai ser depositado o filme. Só assim é possível conseguir filmes com a qualidade que se pretende. A complexidade do processo de crescimento dos filmes de diamante CVD é evidente, não existindo uma única *receita* aplicável a todos os sistemas existentes. Cada caso é único, no sentido de haver a necessidade de encontrar as condições de deposição mais adequadas à situação em causa.

Sendo assim, apresentaremos nas próximas secções alguns dos aspectos mais importantes sobre a deposição de filmes de diamante CVD. Esses aspectos focam especialmente a escolha do reactor, a escolha e preparação do substrato e a influência de certos parâmetros de deposição na qualidade e características finais dos filmes.

1.4.1 Métodos CVD

Existem actualmente diversos métodos para deposição de diamante CVD [13], sendo os mais comuns a deposição por filamento quente ou HFCVD (Hot-filament Chemical

Vapor Deposition) e a deposição por plasma de micro-ondas ou MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition). Estes dois métodos caracterizam-se por conseguirem depositar filmes espessos com elevada qualidade e uniformidade. Na figura 1.6, encontra-se ilustrado o princípio de funcionamento de um reactor MPCVD típico.

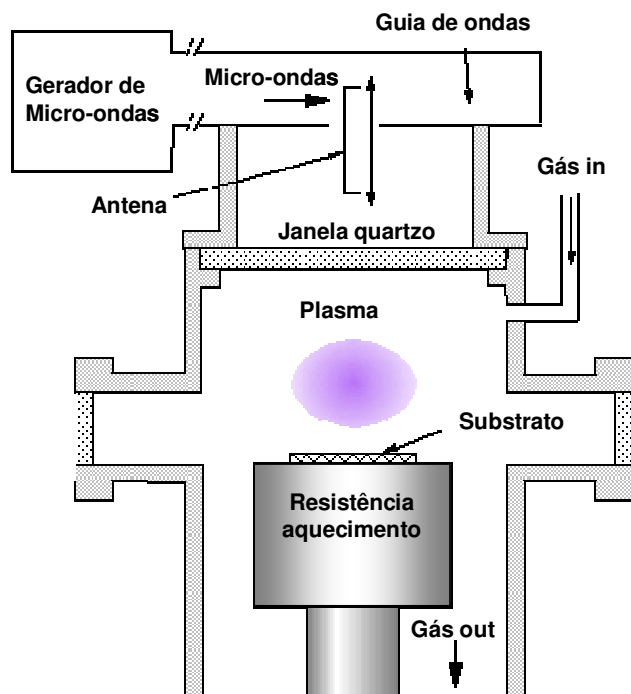


Figura 1.6 Esquema de funcionamento de um reactor MPCVD típico.

Comum a todos os reactores, é a utilização de um gás ou de uma mistura de gases contendo carbono. No tipo de reactores da figura 1.6, são utilizados gases como o hidrogénio, o metano, o oxigénio, o árgon e o azoto. A elevada potência das micro-ondas geradas, juntamente com o hidrogénio, dão origem a um plasma constituído por hidrogénio atómico. Os radicais de carbono, necessários à deposição do diamante, são obtidos pela adição de hidrocarbonetos (e outros gases) a esse plasma.

1.4.2 Escolha do substrato

A escolha do substrato depende fundamentalmente da utilização que se pretende dar ao filme de diamante. Neste caso, a aderência do diamante CVD é uma propriedade importante que se deve ter em conta quando se escolher o substrato. Consideremos pois

dois exemplos distintos de aplicação dos filmes: o revestimento de utensílios e ferramentas de corte, e a produção de janelas ópticas para lasers de alta potência. Enquanto que na primeira aplicação são necessários filmes com elevada aderência ao substrato, já para a segunda é conveniente que os filmes fiquem separados do substrato (estes são muitas vezes conhecidos como filmes *free-standing*).

De um modo geral, uma boa aderência do filme ao substrato é comprometida se forem utilizados materiais cujo coeficiente de expansão térmica e/ou a constante de rede (a_0) sejam bastante diferentes dos do diamante. Nestes casos, é possível observar a separação do filme do substrato após a sua deposição, durante o processo de arrefecimento até à temperatura ambiente.

Verifica-se que a aderência do diamante pode também ser influenciada pela maneira como o carbono interage com o material do substrato. Por exemplo, os metais podem ser classificados de acordo com a sua interacção com o carbono (tabela 1.2) [14].

Tabela 1.2 Classificação de diversos metais utilizados como substratos, de acordo com a sua interacção com o carbono [14].

Elemento	Solubilidade do carbono
Cu, Au, Ag, etc.	Nenhuma ou pouca solubilidade
Fe, Co, Ni, etc.	Elevada solubilidade e fraca formação de carbonetos
Ti, W, Cr, Ta, Mo, etc.	Forte formação de carbonetos

Existem pois substratos que têm grande facilidade em formar carbonetos. Esses carbonetos formam-se nos estágios iniciais do processo de deposição, na superfície do substrato e limitados à região entre o substrato e o filme (*interface*). Em muitos casos, a formação desta interface permite ajustar o valor do a_0 do substrato ao do diamante, possibilitando assim filmes mais aderentes. Por outro lado, existem outros materiais (como o ferro, o níquel e o cobalto), onde a solubilidade do carbono é elevada. Nestes existe uma grande difusão do carbono através do substrato, até à saturação do mesmo, originando a formação de grafite na superfície. Como resultado, os filmes obtidos são quase sempre bastante finos e muito pouco aderentes [15].

1.4.3 O ambiente químico da fase-gasosa

A deposição de um qualquer material, a partir de reagentes gasosos, é, basicamente, um processo químico que ocorre na superfície de outro material (substrato). Este processo depende, não só do fluxo dos reagentes para a superfície do substrato e dos produtos que daí resultam, mas também da temperatura e estrutura do próprio substrato.

Para se compreender o processo de deposição do diamante CVD, é primeiro necessário saber caracterizar o ambiente químico do local onde se vai realizar o crescimento do filme – o *ambiente químico da fase-gasosa*.

Para além dos radicais livres, essenciais à formação de diamante na superfície do substrato, alguns gases, como o hidrogénio, o oxigénio e o azoto, podem influenciar as características finais dos filmes obtidos. Em determinadas situações, pequenas variações nas suas concentrações podem originar enormes alterações na qualidade final dos filmes, com o aparecimento das indesejáveis fases não-diamante.

Existem inúmeros estudos publicados sobre o ambiente químico da fase-gasosa, durante a deposição de diamante CVD [16-23]. A seguir, serão apresentados os aspectos mais importantes sobre a influência do hidrogénio, do oxigénio e do azoto no crescimento dos filmes.

O hidrogénio

O hidrogénio em condições normais é uma molécula diatómica (H_2) que se dissocia a altas temperaturas (> 2200 K), originando uma reacção fortemente endotérmica ($\Delta H = 434,1 \text{ kJmol}^{-1}$) [24]. A taxa de dissociação depende da temperatura, aumentando rapidamente acima dos 2200 K e com a diminuição da pressão [25].

O hidrogénio atómico é produzido em reactores MPCVD, através da reacção:



onde as micro-ondas fornecem a energia necessária aos electrões livres do plasma que, através de colisões sucessivas com H_2 , acabam por originar a sua dissociação.

Verifica-se que a função mais importante do hidrogénio atómico durante o processo CVD está na remoção da grafite. Pensa-se que uma concentração elevada de hidrogénio

atômico, em equilíbrio na superfície de crescimento, funciona como um forte solvente para a grafite, com taxas de remoção de várias ordens de grandeza superiores às registadas para o diamante [26-29]. Por exemplo, em misturas CH_4/H_2 , com cerca de 95% de hidrogénio molecular, conseguem-se obter filmes de elevada qualidade, muito utilizados em revestimentos ópticos e mecânicos e ainda em dispositivos electrónicos [30].

Além disso, pensa-se que a sua presença, durante o crescimento do filme, pode contribuir para a estabilização da superfície do diamante, através do preenchimento das ligações *incompletas*¹ sp^3 dos seus átomos de carbono (figura 1.7a). Assim, mantendo esses átomos numa configuração sp^3 , evita-se que a superfície seja reconstruída na estrutura da grafite sp^2 [31-33]. Através da remoção dos átomos de hidrogénio que se encontram ligados aos átomos de carbono (C_d), o hidrogénio atômico fomenta o crescimento do próprio diamante com a criação de lugares activos na sua superfície (C_d^\bullet) (figura 1.7b) [34].

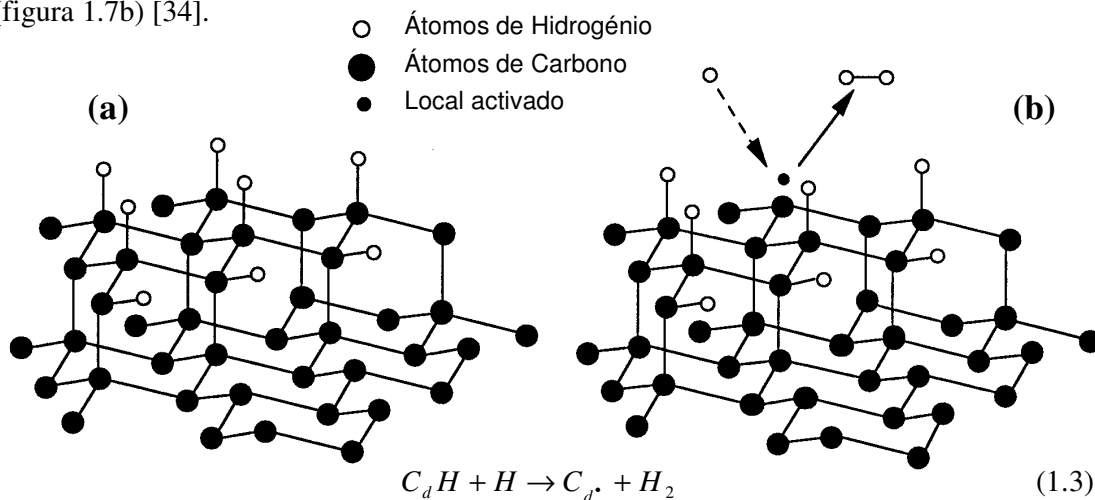


Figura 1.7 Esquema da superfície do diamante: (a) preenchimento das ligações *incompletas* sp^3 dos átomos de carbono; (b) processo de remoção do hidrogénio da superfície com a criação de lugares de carbono activos.

O oxigénio

Apesar de a maior parte dos processos CVD ocorrer apenas com misturas de hidrogénio e hidrocarbonetos, é também comum a incorporação de oxigénio.

Verificou-se que a adição de oxigénio origina alterações significativas no processo de crescimento dos filmes [35-39]. Com a adição de oxigénio, observa-se uma acentuada melhoria da qualidade do diamante e, em alguns casos, um aumento da taxa de crescimento

¹ Orbital do átomo que não foi utilizada em qualquer ligação química com outro átomo.

dos filmes. A adição de oxigénio origina a formação de radicais OH que ajudam a remover as fases não-diamante da superfície do filme [37], permitindo assim obter filmes sob condições que seriam, à partida, desfavoráveis ao seu crescimento. Por outro lado, também foi sugerido que a presença do oxigénio no plasma evita a formação de espécies aromáticas, suprimindo a sua inclusão na superfície do filme [40]. Como resultado final da adição de oxigénio, mesmo em pequenas quantidades, obtêm-se filmes com melhor qualidade cristalina, especialmente se a temperatura de crescimento for suficientemente baixa.

A presença de radicais OH, como resultado da adição de oxigénio, também pode activar lugares na superfície do diamante, através de reacções do tipo



Outros efeitos atribuídos ao oxigénio incluem uma diminuição da concentração do acetileno (este considerado um precursor da grafite e do carbono amorfo) [35] e um aumento da concentração de hidrogénio atómico [36].

O azoto

O efeito da adição do azoto ao plasma de deposição pode fazer-se sentir sob diferentes maneiras, tais como: modificação e distorção das cristalites do filme [41, 42], aumento da fase não-diamante [43, 44], crescimento predominante das faces (100) do diamante [45, 46], alteração da morfologia superficial [41, 52] e aumento da taxa de crescimento do diamante [46].

1.4.4 Nucleação do diamante

Pensa-se que a nucleação do diamante começa com a fixação, pelo substrato, de espécies que contêm carbono sp^2 [47]. Estas espécies formam-se na fase gasosa, através de reacções que podem incluir o hidrogénio atómico. Uma vez fixadas na superfície do substrato, as referidas espécies podem dissolver-se, ser removidas pelo hidrogénio atómico, ou formar aglomerados estáveis. Neste último caso, a estabilidade é conseguida pela conversão das ligações sp^2 em sp^3 , através de reacções com o hidrogénio. A estrutura

saturada de carbono, que resulta deste processo, apresenta uma energia superficial significativamente mais baixa, comparativamente à original sp^2 [48], sendo por isso bastante mais estável.

Com excepção dos substratos de diamante, o processo de nucleação do diamante em substratos pode por vezes ser bastante lento e extremamente localizado. Foram, contudo, desenvolvidos alguns procedimentos que visam fomentar a nucleação de diamante neste género de substratos, sendo o mais comum o tratamento da superfície do substrato através de abrasivos, tais como partículas de diamante [49, 50] e de carboneto de silício [51, 52].

Existem várias teorias que podem explicar o efeito desse tratamento mecânico, com partículas de diamante, no aumento da nucleação [53-55]. Contudo, é hoje aceite que a presença dessas partículas no substrato não é essencial para o processo de nucleação [55]. Em vez disso, verifica-se que a nucleação do diamante é mais fortemente influenciada pela presença de diferentes topografias na superfície do substrato [56, 57]. Isso pode ser conseguido através do polimento da superfície do substrato com partículas de diferentes tamanhos de grão (não necessariamente de diamante). As arestas e os sulcos, assim obtidos, reduzem a energia interfacial dos núcleos que aí se formam, aumentando deste modo a densidade de nucleação [58].

Outros métodos utilizados para aumentar a nucleação dependem essencialmente das alterações químicas que ocorrem na superfície do substrato. É comum observar a formação de camadas amorfas ou microcristalinas de carbonetos, na interface entre o filme de diamante e o substrato [52, 59-61].

1.5 Defeitos em diamante

Em materiais cristalinos, a presença de defeitos quebra a periodicidade da rede, originando mudanças locais na sua estrutura - *defeitos estruturais*. Estes incluem os *defeitos pontuais* que se encontram termodinamicamente em equilíbrio e os que se encontram fora do equilíbrio, como os *defeitos lineares* (deslocações) e os *defeitos planares* (*twins* e *stacking faults*), estes dois últimos muito próprios dos materiais policristalinos. Como resultado, algumas propriedades dos cristais, como a condutividade térmica e eléctrica, a mobilidade dos portadores de carga, a luminescência e até a coloração, podem sofrer grandes variações na presença desses defeitos. Neste trabalho, limitar-nos-emos aos defeitos pontuais do diamante HPHT e CVD.

O diamante HPHT pode ser obtido, em apenas alguns minutos, sob condições de pressão e temperatura perfeitamente definidas. Nestas condições é possível controlar, e até mesmo suprimir, a formação de alguns defeitos. Quando comparados com a natureza geológica dos diamantes naturais, que se formam, durante milhões de anos sob condições muito variadas de pressão e temperatura, podemos compreender como determinados defeitos apenas são observados em diamantes sintéticos, enquanto que outros só se encontram nos naturais. Como foi visto atrás, na produção de diamantes HPHT, é comum a utilização de solventes catalíticos que contêm elementos metálicos. Sabendo-se, à partida, quais os elementos presentes no processo de síntese, é possível limitar a formação de determinados defeitos. O azoto também está quase sempre presente durante o processo de transformação da grafite em diamante. Tal como acontece nos diamantes naturais, é também o elemento mais abundante em grande parte dos diamantes sintéticos.

1.5.1 Defeitos pontuais

A figura 1.8 representa os defeitos pontuais simples que é possível encontrar na rede do diamante. Estes incluem os *defeitos intrínsecos*, como as lacunas e os intersticiais de carbono, e ainda os *defeitos extrínsecos*, constituídos por impurezas, ocupando posições substitutivas (como o B e o N) e intersticiais (como o H e o Li). Estes defeitos podem também combinar-se entre si, originando outros defeitos mais complexos.

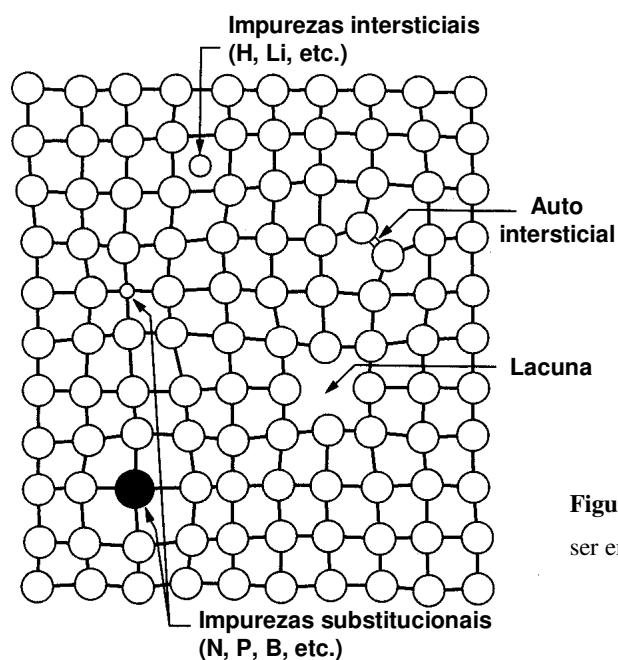


Figura 1.8 Os defeitos pontuais que podem ser encontrados na rede do diamante.

1.5.2 Impurezas e centros ópticos

As fortíssimas ligações covalentes entre os átomos de carbono no diamante, juntamente com a sua elevada densidade atómica, originam enormes barreiras contra a criação de novas ligações. Por outro lado, sabe-se que qualquer modificação local da rede cristalina, provocada pela presença de uma impureza ou defeito, pode originar o aparecimento de níveis electrónicos no interior do *gap*. A interacção da luz com esses níveis electrónicos pode originar comportamentos ópticos específicos do material em causa. Tais defeitos, também conhecidos por *centros ópticos*, apresentam características únicas que podem ser facilmente observadas através de diversas técnicas experimentais, tais como a *fotoluminescência*, a *catodoluminescência* ou a *absorção óptica*. Estas e outras técnicas são fundamentais para a identificação e caracterização de centros ópticos presentes no diamante.

Apesar da dificuldade em introduzir impurezas na rede do diamante, foi até ao momento possível identificar mais de quarenta elementos químicos [62]. Na tabela 1.3 encontram-se os elementos que foram intencionalmente introduzidos em diamantes naturais e sintéticos, com indicação dos que dão origem a centros ópticos.

Tabela 1.3 Impurezas introduzidas na rede do diamante com indicação das que dão origem a centros ópticos [62].

Impurezas intencionalmente introduzidas na rede do diamante	
Dão origem a centros ópticos	Não dão origem a centros ópticos
H, He, Li, C, B, N, O, Ne, Si, P, Ti, Cr, Co, Ni, Zn, As, Zr, Ag, Xe, Ta, W, Tl	Be, F, Na, Al, S, Ar, V, Mn, Fe, Cu, Ga, Y, Nb, Mo, Pd, Sb, Pt, Au, Er

Estas impurezas, uma vez incorporadas na rede, podem combinar-se entre si, com lacunas e com átomos de carbono em diversos estados de carga, originando centenas de possíveis defeitos e centros ópticos. Até ao presente trabalho, mais de 500 centros ópticos foram já detectados e identificados com sucesso em absorção e/ou luminescência, numa grande variedade de diamantes [63, 64]. Neste capítulo falaremos apenas sobre alguns centros associados ao hidrogénio, ao azoto, ao silício, a lacunas e ao cobalto.

1.5.3 Classificação dos diamantes

Geralmente, o azoto é a impureza dominante tanto nos diamantes naturais como nos sintéticos HPHT. Este facto é consequência directa da elevada abundância deste elemento na atmosfera e também da sua elevada solubilidade no diamante.

Desde os anos setenta que a classificação científica dos diamantes é feita com base na absorção no infravermelho [65-67]. A figura 1.9 mostra os espectros de absorção no infravermelho para os cinco tipos de diamantes actualmente conhecidos. Estes cinco tipos de diamantes são agrupados em duas grandes classes: **tipo I**, aqueles que contêm azoto como a impureza dominante e **tipo II**, os diamantes que se encontram praticamente livres de azoto. Contudo, a presença deste elemento pode evidenciar-se sob várias formas, sendo as mais comuns: a conhecida *forma C* (também conhecido como centro P1, devido ao seu sinal paramagnético), ocupando uma posição substitucional isolada - diamantes **tipo Ib**; os agregados de azoto - **tipo Ia**, estes subdivididos em agregados A, pares de azotos vizinhos substitutivos - **tipo IaA** [68] e os agregados B, constituídos por quatro átomos de azoto substitucionais em torno de uma lacuna - **tipo IaB** [69]. Para diamantes tipo II, é feita uma subdivisão adicional que tem em conta a presença dos elementos boro e hidrogénio. Assim, temos os diamantes, virtualmente livres de quaisquer impurezas e classificados como **tipo IIa**, e os que contêm boro como a impureza dominante, os **tipo IIb**, conhecidos pelas suas propriedades semicondutoras *tipo-p* e, finalmente, os do **tipo IIc** que contêm hidrogénio predominantemente disperso na rede ou em regiões submicrométricas [70].

Enquanto que os diamantes naturais podem ser qualquer um dos tipos atrás referidos, sendo contudo dominante o tipo Ia, já os diamantes sintéticos HPHT são, na sua grande maioria, do tipo Ib. Este facto deve-se essencialmente à natureza geológica dos primeiros, ao permanecerem no interior da crosta terrestre por longos períodos de tempo, sob as mais diversas condições de pressão e temperatura, factores que favorecem a agregação do azoto.

A rede ideal do diamante não apresenta qualquer absorção na região de um fonão (até aos 1332 cm^{-1}). Contudo, a absorção intrínseca de dois e três fonões origina bandas entre os 1500 cm^{-1} e 2675 cm^{-1} e entre os 3215 cm^{-1} e 3633 cm^{-1} [71]. Todas as outras bandas que aparecem nos espectros dependem da amostra e estão relacionadas com a presença de defeitos. Segundo alguns autores, os picos que aparecem a 4496, 4168, 3236, 3107 e 2787 cm^{-1} têm origem em impurezas relacionadas com o hidrogénio [72-75]. Na

região de um fonão (até aos 1400 cm^{-1}) são observadas bandas associadas a defeitos de azoto [76-80].

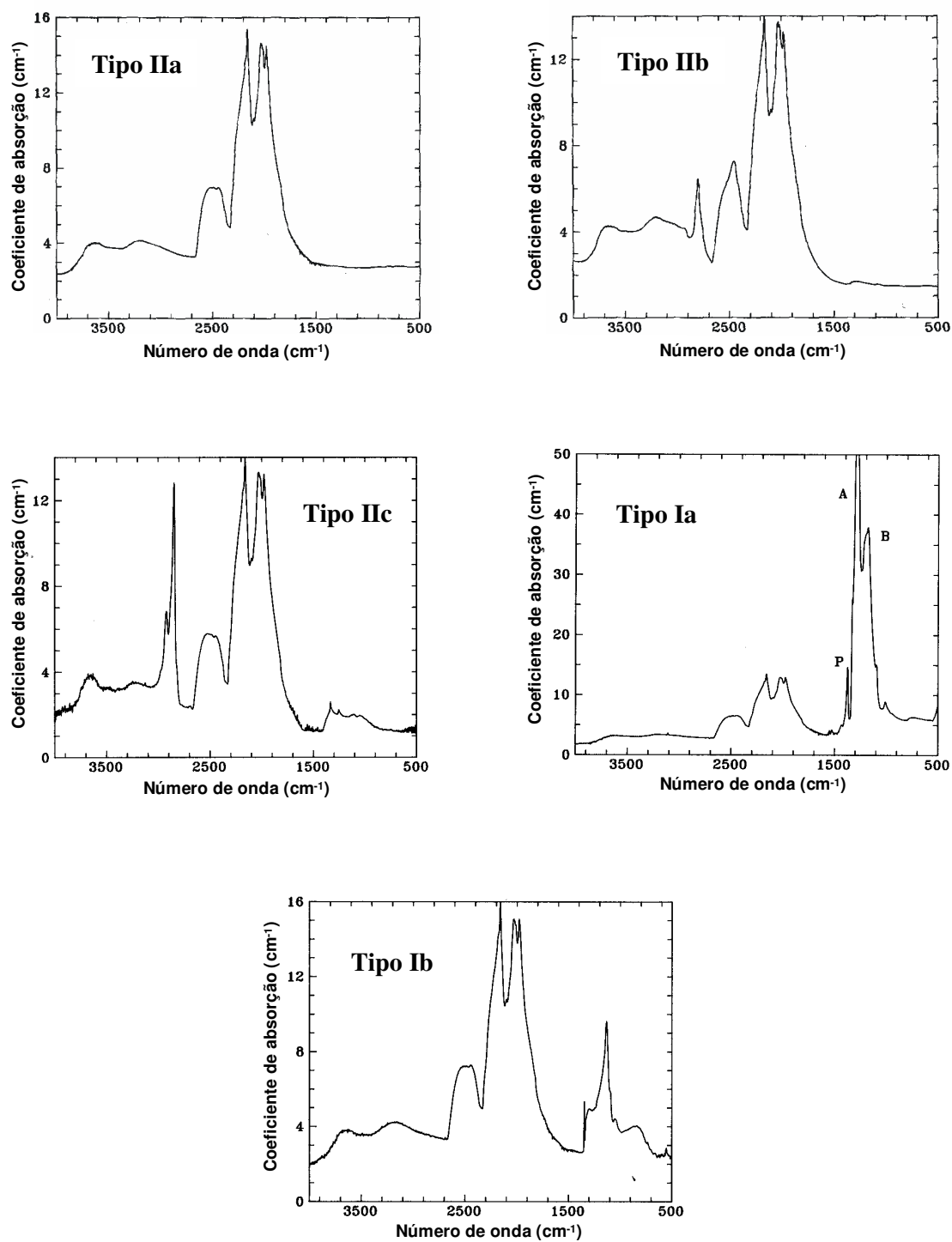


Figura 1.9 Espectros característicos da absorção no IV para os cinco tipos de diamantes.

1.5.4 Lacunas e intersticiais de carbono

Como resultado do processo de formação do próprio diamante, as lacunas são formadas quando átomos de carbono não ocupam as respectivas posições na rede. Acima dos 800-900 K, as lacunas tornam-se móveis, difundindo-se no diamante até serem capturadas por uma das formas de azoto [81]. Desta forma, são criados pares azoto-lacuna (N-V), após o aquecimento de diamantes irradiados tipo Ib [82, 83]. Para aquecimentos a temperaturas mais altas (p. ex. 1800 K), os defeitos N-V movem-se ao longo do cristal. Quando o par N-V encontra um azoto substitutivo, forma-se o par N_2 -V (centro H3). Após algum tempo, a lacuna separa-se do N_2 -V, sendo capturada por outro azoto substitutivo, originando um novo par N-V. Este processo de *difusão-agregação* repete-se muitas vezes, transformando átomos de azotos isolados em agregados. A lacuna comporta-se assim como um *transportador* de impurezas, desempenhando um papel dominante nos processos de auto-difusão no diamante [83].

Os intersticiais de carbono são produzidos em diamantes sintéticos e naturais através da irradiação com partículas de elevada energia (electrões, iões, neutrões, etc.). Neste processo, os átomos de carbono são deslocados das suas posições de equilíbrio, originando pares lacuna-intersticial. Para temperaturas superiores a 500 K, o intersticial separa-se da lacuna, acabando por se difundir na rede. Contudo, a energia de formação do intersticial é bastante superior à da lacuna (cerca de 23,4 eV [84] comparada aos 6,0 eV [85] da lacuna). Essa elevada energia é justificada pelo facto de os electrões de valência do intersticial não conseguirem emparelhar com os electrões dos átomos vizinhos. Cálculos teóricos sugerem que os intersticiais de carbono sejam consideravelmente menos estáveis que as lacunas no diamante [84]. A presença de intersticiais de carbono em diamantes sintéticos tipo I, irradiados e aquecidos a temperaturas acima de 525 K, origina a formação de intersticiais de azoto, através da troca de posições entre o intersticial e o azoto substitutivo [86].

1.5.5 O azoto

Durante o crescimento de diamantes naturais [87] e sintéticos [88], o azoto é predominantemente incorporado sob a forma substitucional isolada. O centro de azoto assim criado é um dador profundo com uma energia de ionização de cerca de 2 eV [66], onde o electrão pode ser transferido para a banda de condução, por activação térmica, a

temperaturas elevadas ou por excitação óptica [89]. Para além deste centro, conhecem-se várias dezenas de outros centros relacionados com o azoto [90, 91], existindo evidências da participação do azoto em complexos que incluem metais de transição, nomeadamente o níquel [92] e o cobalto [93]. Limitar-nos-emos agora a apresentar os defeitos relacionados com o azoto, enquanto elemento isolado e na presença de lacunas.

Com excepção dos centros de azoto designados por A, B e C, onde as respectivas concentrações podem chegar a valores de até 0,3% [94], a maior parte dos centros encontra-se presente em percentagens que não ultrapassam algumas partes por milhão (ppm) ou bilião (ppb). O aquecimento dos diamantes sob condições extremas de pressão e temperatura origina alterações das concentrações dos centros A, B e C. Na maior parte dos diamantes HPHT e em alguns diamantes CVD, o aquecimento progressivo a temperaturas entre os 2000 K e os 2400 K origina agregação dos átomos de azoto substitucionais isolados em agregados A. Aquecimentos superiores a 2700 K originam a formação de agregados B. Enquanto que as concentrações dos centros C podem ser determinadas com grande exactidão, por ressonância electrónica de spin (RES), já as dos centros A e B podem apenas ser calculadas através da absorção no infravermelho e ultravioleta, com uma sensibilidade de até 1 ppm [95]. A concentração de azoto na forma C pode ser estimada pela amplitude da banda de absorção no UV a 4.6 eV (270 nm) [96].

Apesar de nenhum dos defeitos A, B e C ser opticamente activo, estes, ao capturarem lacunas, dão origem aos centros ópticos N-V-N, 4N-2V e N-V, respectivamente [91]. De facto, estes complexos azoto-lacuna produzem linhas de zero fonões (LZF), em absorção e fotoluminescência, que podem ser detectadas com grande sensibilidade (da ordem das ppb). Além disso, verifica-se que a eficiência de captura de lacunas dos centros A e C é, respectivamente, 1.7 e 35 vezes superior à do centro B [91]. Na tabela 1.4 apresentamos os estados de carga dos complexos azoto-lacuna que estarão na origem das LZF observadas.

Contudo, existem dificuldades na determinação das concentrações destes defeitos. Ao contrário do que acontece com a absorção óptica, a intensidade da fotoluminescência depende não apenas da concentração dos estados ocupados, mas também da eficiência da recombinação radiativa. Esta, por seu lado, pode ser afectada por factores, tais como a existência de tensões e a presença de outras impurezas, o que origina quase sempre um alargamento das linhas de fotoluminescência e deficiente determinação das concentrações absolutas dos defeitos a elas associadas [97, 98].

Tabela 1.4 As LZF dos diferentes estados de carga dos complexos azoto-lacuna no diamante [91, 99].

Centro / Designação	LZF (Energia / λ_0)
$(N-V)^-$	1.945 eV / 637.4 nm
$(N-V)^0$	2.156 eV / 575.1 nm
$(N-V-N)^-$ ou H2	1.267 eV / 978.5 nm
$(N-V-N)^0$ ou H3	2.463 eV / 503.4 nm
$4(N-2V)^0$ ou H4	2.499 eV / 496.1 nm

Tal como no diamante HPHT, os filmes CVD contêm azoto, exclusivamente na forma C. No entanto, enquanto que a concentração de azoto opticamente activo nos HPHT é da ordem dos de 200-500 ppm, podendo em alguns casos chegar aos 1900 ppm [94], nos filmes, muito raramente ultrapassa os 50 ppm [97, 100-102]. A incorporação do azoto nos filmes pode ser conseguida pela adição de N_2 aos gases de deposição. Porém, verificou-se que a eficiência deste processo é apenas de 10^{-4} [101-105] e deve-se essencialmente às condições de síntese características dos processos CVD, onde a dissociação das moléculas N_2 é bastante reduzida [105]. Um outro processo consiste em introduzir uma fonte de azoto fracamente ligado (p. ex. NH_3), permitindo assim atingir eficiências de incorporação muito próximas de 1 [106].

Os centros luminescentes N-V-N podem também ser encontrados nos filmes CVD [107-109]. A sua presença pode ser explicada através da incorporação de moléculas de azoto, seguida da captura de uma lacuna [110, 111].

1.5.6 O hidrogénio

O hidrogénio é umas das impurezas mais abundantes no diamante, podendo, em alguns casos, chegar a percentagens atómicas de 1 % em certos diamantes naturais [112] e filmes CVD [113]. Este facto deve-se ao ambiente rico em hidrogénio, característico da maior parte dos processos CVD. Contudo, ao contrário do que acontece em outros materiais do grupo IV (caso do silício [114, 115]), existe pouca informação sobre qualquer defeito de hidrogénio no diamante. Pensa-se pois que a maior parte desse hidrogénio está

presente sob outras formas como em inclusões [116], fronteiras de grão e deslocamentos [113].

Quando presente na rede, o hidrogénio pode ligar-se, ou não, a átomos de carbono. No primeiro caso, forma os grupos CH_x ($x=1,2,3$) cujas frequências de vibração são activadas no infravermelho, na região de $2750\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ (a conhecida banda C-H) e em torno dos 1400 cm^{-1} [117, 118]. A maior parte das bandas de absorção, observadas nesta região, podem ser ajustadas a vibrações já conhecidas de ligações do hidrogénio a átomos de carbono com hibridação sp^3 e sp^2 (tabela 1.5).

Tabela 1.5 Números de onda típicos de algumas vibrações, no infravermelho, atribuídas a grupos CH_x [117, 118].

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Grupo característico
2850	$sp^3\text{ CH}_2$ sim.
2880	$sp^3\text{ CH}_3$ sim.
2914	$sp^3\text{ CH}$
2920	$sp^3\text{ CH}_2$ anti.
2960	$sp^3\text{ CH}_3$ anti.
2980	$sp^2\text{ CH}_2$ sim.
3025	$sp^2\text{ CH}$
3080	$sp^2\text{ CH}_2$ ant.

Outras bandas observadas a 2820 e 2828 cm^{-1} foram associadas aos grupos N-CH_3 e O-CH_3 [118], respectivamente, apesar de haver indícios de poderem ter origem no hidrogénio absorvido na superfície do diamante [117, 119]. Contudo, estudos mais recentes propõem que a banda 2828 cm^{-1} tenha origem num defeito estrutural ligado ao hidrogénio em diamante CVD [120].

Resultados experimentais [121] e teóricos [122-126] indicam que o hidrogénio neutro é meta-estável num lugar intersticial com configuração tetraédrica, sendo a configuração de menor energia a correspondente ao átomo de hidrogénio, colocado em torno ou na posição *ligante central* (bound center - BC). A ressonância electrónica de spin (RES) revelou um centro designado de H1, atribuído a uma ligação *incompleta* de um carbono, próxima de um hidrogénio localizado nas FG [127, 128].

Observou-se que a absorção no infravermelho entre 2750-3300 cm^{-1} está correlacionada com a concentração do centro paramagnético H1 [128]. Isto significa que nos filmes CVD, a maior parte do hidrogénio com actividade no infravermelho está presente em regiões inter-granulares. Contudo, isto não põe de parte a presença no diamante de hidrogénio diamagnético, sem actividade no infravermelho.

Verifica-se ainda que o hidrogénio atómico reduz a resistividade eléctrica do diamante entre cinco a dez ordens de grandeza [129-131]. Esta situação é semelhante com a que acontece nos semicondutores, onde a incorporação de hidrogénio preenche as ligações *incompletas*, acabando por neutralizar os níveis electrónicos (profundos e superficiais) existentes no *gap* [131-134]. Como resultado, o hidrogénio é muitas vezes considerado um *neutralizador* de centros ópticos. Um exemplo é o boro que, quando presente no diamante ocupa um lugar substitucional na rede e actua como um aceitador com uma energia de activação de 0,38 eV [135]. Quando o diamante é submetido a plasmas de hidrogénio, forma-se o complexo B-H e o nível electrónico existente no *gap* é neutralizado [136]. Este comportamento foi também observado em diamantes dopados com fósforo e enxofre [137].

Outros resultados indicam que o hidrogénio, quando presente na superfície do diamante e/ou na região imediatamente inferior, induz uma camada condutora *tipo-p* [138].

1.5.7 O silício

Diamantes sintéticos, implantados com átomos de silício, produzem um sistema vibrónico complexo com uma LZF a 1.681 eV, observada tanto em absorção como em luminescência [139-141]. Além disso, é um sistema que se mantém estável mesmo após o aquecimento a temperaturas de 1500 K [142]. Este centro é atribuído a um defeito silício-lacuna (Si-V), onde o Si está na linha que une duas lacunas adjacentes [143].

O aparecimento deste centro em diamantes CVD tem origem na contaminação da câmara de deposição devido à utilização de substratos de silício durante a deposição dos filmes, e ainda nas janelas de quartzo (SiO_2) do próprio reactor. Contudo, é frequente observar diferenças nas energias das LZF deste centro. Valores de 1,675-1,680 eV, 1,679 eV, 1,681 eV, 1,6827-1,6837 eV e 1,685 eV foram já observados [139, 143-145]. Esta situação deve-se ao facto de nos filmes policristalinos as linhas serem mais largas, perdendo a estrutura fina característica da emissão Si-V de diamante monocristalinos.

Geralmente, a diferença na posição da linha é atribuída a tensões internas existentes nos filmes [144].

1.6. O aquecimento do diamante

Sendo o diamante uma fase meta-estável do carbono sob condições ambientes de pressão e temperatura, espera-se que a sua conversão em grafite ocorra a temperaturas elevadas. Em alto vácuo ou em atmosferas inertes, a transformação directa do diamante em grafite ocorre a temperaturas superiores a 2000 K [146]. No caso de filmes *policristalinos*, a referida transformação ocorre a temperaturas relativamente mais baixas, devido à existência de defeitos estruturais específicos, como as FG e nano-regiões de carbono amorfo, presentes no filme. Em alguns casos [147], observa-se um escurecimento dos filmes quando estes são colocados em ambientes ricos em azoto e sujeitos a temperaturas de apenas 1150 K. No entanto, mesmo sem o azoto, observa-se, a partir dos 1600 K, uma degradação interna generalizada (escurecimento) dos filmes policristalinos e consequente diminuição da sua qualidade óptica [148]. A explicação dessa degradação pode estar no hidrogénio presente nos filmes: com o aquecimento, o hidrogénio deixa de estar ligado ao carbono, acabando por se difundir no filme, facilitando assim o aparecimento da fase grafite nas fronteiras de grão. De facto, a energia de activação do processo de grafitação das fronteiras de grão é muito menor (250-530 kJ/mol [149]), quando comparada à da grafitação do diamante monocristalino (1060 kJ/mol para a superfície (111) [150]).

1.7 O cobalto no diamante

A utilização de metais de transição como catalizadores, na síntese do diamante HPHT, conduz à incorporação destes elementos no diamante [151-154]. Consequentemente, estes elementos vão dar origem a defeitos paramagnéticos e centros opticamente activos. O primeiro a ser identificado foi o centro paramagnético W8 [155, 156], associado ao $(\text{Ni}_i)^-$ [153]. Seguiram-se outros centros ópticos e paramagnéticos associados ao Ni, tendo-se verificado que se encontram incorporados exclusivamente em sectores cristalográficos [111] [157]. Só bastante mais tarde o cobalto foi identificado no diamante, igualmente em sectores [111] [158]. Surgiram também evidências da formação de centros ópticos relacionados com o cobalto [159], cuja distribuição no diamante se provou ser idêntica à dos centros que contêm níquel [160]. Foram ainda detectados sinais

paramagnéticos associados ao Fe [161], Mn [162] e Cu [163], mas cujos resultados ainda não foram confirmados. Os elementos Ti [164, 165], Cr [164] e Zn [164] foram também detectados, mas apenas em amostras sujeitas ao processo de implantação iónica com estes elementos. Em suma, de todos os MT utilizados, durante o processo HPHT, apenas o cobalto e o níquel provaram originar centros opticamente activos, tanto em absorção, como em luminescência, em diamantes recém-criados, aquecidos a temperaturas onde se verifica a agregação do azoto [166]. Alguns resultados possibilitaram a associação da maior parte destes comportamentos ópticos a complexos níquel-azoto e cobalto-azoto [159, 167, 168].

No seu estado fundamental, na configuração electrónica do átomo livre [Ar] $3d^7 4s^2$, o cobalto tem nove electrões de valência, dos quais 7 no nível 3d, parcialmente preenchido, e 2 no nível 4s. A existência de electrões desemparelhados confere ao cobalto propriedades magnéticas semelhantes às do ferro. De facto, este metal tem uma fase ferromagnética *hcp* até aos 418°C que depois muda para paramagnética *fcc* acima desta temperatura [169]. Nas tabelas 1.6 e 1.7, apresentam-se, respectivamente, as principais propriedades físicas do cobalto *hcp* e os parâmetros estruturais das duas fases cristalográficas do cobalto nomeadamente o tamanho da célula unitária (a_0), o coeficiente de compressibilidade (B_0) relativamente à pressão e sua derivada (B'_0).

Tabela 1.6 Principais propriedades físicas do cobalto *hcp*.

Densidade: 8900 Kg m^{-3}	Resistividade eléctrica: $6 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$
Velocidade do som: 4720 m s^{-1}	Conductividade térmica: $100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Módulo de Young: 209 GPa	Coeficiente linear de expansão térmica: $13.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Dureza (índice de Vickers): 1043 MN m^{-2}	

Tabela 1.7 Parâmetros estruturais para as duas fases do cobalto [170-174].

	<i>hcp</i>	<i>fcc</i>
a_0 (Å)	2.51	3.55
B_0 (Mbar)	1.91	2.12
B'_0	3.6	5.8

1.7.1 Centros ópticos

As primeiras evidências da presença de centros ópticos associados ao cobalto apareceram durante a análise da catodoluminescência de diamantes HPHT octaédricos recém-crescidos, obtidos a partir de solventes, contendo apenas cobalto [175, 176]. Nenhuma banda de absorção e/ou catodoluminescência é observada em amostras, obtidas a partir de ligas contendo cobalto e outro metal de transição (p. ex. cobalto-ferro).

O primeiro estudo, realizado sobre os centros de cobalto, evidenciou fortes alterações nos espectros de luminescência quando os diamantes são submetidos a temperaturas onde o azoto se torna móvel [159], situação semelhante acontece com os centros de níquel. Tal como com o níquel, os centros ópticos associados ao cobalto encontram-se exclusivamente limitados aos sectores [111] [160].

Apesar das semelhanças, existem contudo algumas diferenças entre diamantes que contêm centros de níquel e os que contêm centros de cobalto. Em diamantes obtidos a partir de catalisadores de cobalto, é observada uma única banda de absorção e apenas em amostras sujeitas a aquecimentos extremos, onde se verifica a agregação da quase totalidade do azoto. Mesmo assim, esta banda é bastante fraca, apresentando uma LZF a 1,852 eV e fonões dominantes a 44 ± 2 , 86 ± 4 e 134 ± 5 meV, semelhantes aos observados em PL [159]. Contrariamente, em diamantes com níquel são observadas diversas bandas de absorção.

O espectro típico da fotoluminescência destes diamantes é caracterizado por uma banda larga com máximo a 527,6 nm (2,35 eV) e uma estrutura vibrónica cuja LZF se situa a 623,3 nm (1,989 eV) [159] (figura 1.10a). O aquecimento destes diamantes, a temperaturas onde o azoto começa a formar agregados, origina o desaparecimento do sistema 1,989 eV e, no seu lugar, surge uma variedade de outros centros PL [159] (figuras 1.10b e 1.10c), conferindo ao diamante uma forte luminescência amarela, mesmo à temperatura ambiente. Supõe-se que estes novos centros PL tenham origem em complexos cobalto-azoto, dada a evidente analogia com o comportamento dos defeitos de níquel.

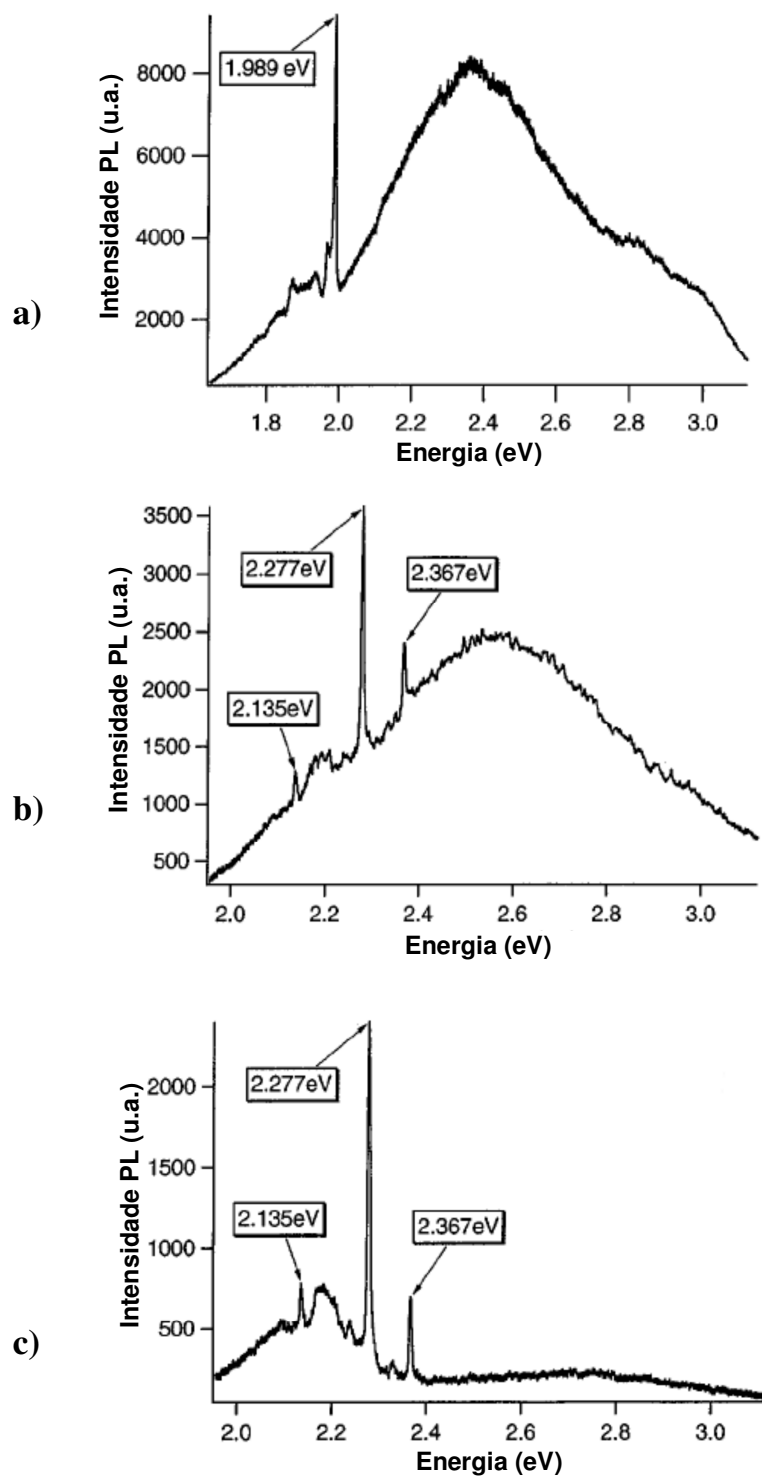


Figura 1.10 Espectros típicos da fotoluminescência de diamantes HPHT recém-crescidos, obtidos a partir de solventes contendo cobalto: a) sem qualquer aquecimento adicional; b) e c) submetidos a temperaturas onde ocorre a agregação do azoto sem e com 1 μ s de tempo de atraso, respectivamente [159].

Na tabela 1.8 apresentam-se as principais características dos centros ópticos PL, observados em diamantes HPHT que contêm cobalto e azoto, após terem sido aquecidos a temperaturas onde ocorre a agregação do azoto. Verifica-se que as intensidades relativas destas LZF são diferentes em diamantes sujeitos a diferentes tratamentos térmicos, o que prova terem origem em transições independentes.

A aplicação de tensões uniaxiais ao centro PL 2,367 eV mostraram que este é um defeito com simetria trigonal, onde a transição óptica ocorre entre um estado excitado E e um estado fundamental A [177].

Tabela 1.8 Detalhes dos centros PL relacionados com o cobalto, observados em diamantes sintéticos HPHT.

Centro PL	Energias das LZF (eV) ΔE_{LZFi} (meV) ²	Energia dos fonões dominantes (meV)	Estado em que ocorre separação do multiplete	Tempo de Decaimento
1,989 eV	1,9835 , 1,9886 , 1,9906 5, 2	24, 56, 119	Excitado	<20 ns
2,135 eV	2,135 , 2,140 5	45	? ³	235±5 µs
2,207 eV	2,207 , 2,211 4	?	Excitado	159±2 µs
2,277 eV	2,2771 , 2,2831 , 2,2907 6, 13,6	38, 100	Excitado	109±1µs
2,367 eV	2,3666 , 2,3784 , 2,3850 11,8 , 18,4	38, 100	Excitado	63±1 µs
2,590 eV	2,590	?	não aplicável	~80 ns

1.7.2 Centros paramagnéticos

O primeiro defeito em diamante, relacionado com o cobalto, foi identificado por RES [178], tendo sido sugerido que o referido centro paramagnético fosse formado por um átomo de cobalto intersticial num estado de carga 2+, o $(Co_i)^{2+}$. Recentemente, três novos centros paramagnéticos, identificados como O4 [179], NLO2 e NWO1 [180], foram

² Diferenças de energia relativamente à LZF que dá o nome ao centro (a negrito).

³ A fraca intensidade das duas LZF não permitiu conhecer com segurança se a separação ocorre no estado fundamental ou excitado.

também associados ao cobalto. O centro O4 é apenas observado a baixa temperatura (<30 K), para baixas potências das micro-ondas (<10μW) e em diamantes submetidos a fortes aquecimentos [179]. Além disso, tem spin 1/2, e simetria monoclnica I. A baixa simetria observada para este defeito pode ser explicada partindo da simetria trigonal do cobalto numa bi-lacuna (semelhante ao centro paramagnético NE4 do níquel) (figura 1.11a). Segue-se a captura de um átomo de azoto por um cobalto para um lugar substitucional vizinho originando o defeito $(VCoVN_s)^-$ com simetria C_{1h} (figura 1.11b). Também pode acontecer que o átomo de cobalto capture um azoto para uma posição substitucional vizinha originando um defeito trigonal - o possível centro PL 2,367 eV (figura 1.11c) [177].

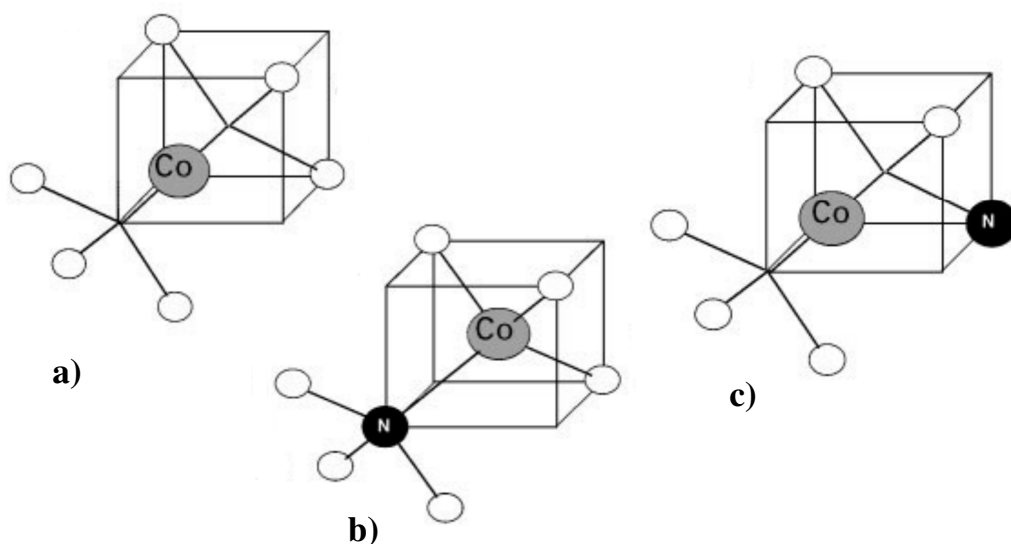


Figura 1.11 Possíveis estruturas para defeitos de cobalto e de cobalto-azoto no diamante: (a) cobalto numa bi-lacuna; (b) cobalto num bi-lacuna com um azoto vizinho - centro monoclnico O4; (c) centro trigonal PL 2,367 eV [177].

1.8 O níquel no diamante

Existe já actualmente um grande conhecimento sobre os centros ópticos associados ao Ni em diamante, tendo sido observado um considerável número de bandas em fotoluminescência, absorção e catodoluminescência em amostras HPHT recém-crescidas [78, 181, 182] e sujeitas a aquecimentos a temperaturas elevadas (>2000 K) [167, 168,

183]. Além disso, verificou-se que as bandas ópticas sofrem fortes alterações para diferentes concentrações de azoto [157], facto que sugere a associação de algumas delas a diferentes estados de carga do níquel e a complexos Ni-N [184].

A análise RES permitiu identificar a simetria e a estrutura de alguns defeitos de níquel. Para além do centro W8, com $S=3/2$ e simetria T_d , associado ao $(Ni_i)^-$ [153, 156], outros dois centros paramagnéticos foram observados em amostras com baixa concentração de azoto. São eles o NIRIM-1, com spin $1/2$ e simetria C_{3v} , associado ao Ni_i^+ [154] e o NIRIM-2, também com simetria C_{3v} e spin $1/2$, que se pensa ser o NIRIM-1 ligado a uma lacuna, ou seja o $Ni_i^+ - V$ [153]. Contudo, resultados mais recentes, propõem que o NIRIM-2 seja um Ni_i ligado a um átomo de boro vizinho [185, 186].

Um outro centro, o NE4, apresenta simetria D_{3d} e spin $1/2$, tendo sido associado a um Ni na posição intermédia de uma bi-lacuna no estado de carga negativo, o $(VNiV)^-$ [187]. Pensa-se que o centro NE4 constitui o precursor de outros centros formados pela adição de átomos de azoto em torno do centro $(VNiV)$ [188], pois com o aquecimento de diamantes que contêm azoto, aparece um conjunto de novos centros paramagnéticos que inclui o NE1, NE2 e o NE3 [183].

1.9 Diamante CVD em substratos de cobalto

A grande maioria dos estudos sobre a deposição de diamante CVD, em substratos que contêm cobalto, incidiu sobre o carboneto de tungsténio, com percentagens de cobalto que podiam chegar aos 12% (WC-Co) [189-197]. Tal deveu-se ao facto de se ter verificado que a deposição de diamante CVD em ferramentas de WC-Co aumentava significativamente a sua durabilidade quando aplicadas ao corte de materiais não ferrosos, tais como ligas de Al(Si), grafite e até plásticos [198-201].

Relativamente à deposição de diamante CVD em substratos de cobalto existem apenas alguns estudos [202]. Para estes substratos, a formação de diamante é conseguida quase sempre sob a forma de partículas isoladas e de pequenos agregados, chegando muito raramente a formar um filme uniforme.

É pois ideia generalizada que a presença do cobalto nestes substratos tem um efeito negativo no processo de síntese do diamante CVD [203-205]. Segundo alguns autores, a pressão vapor do cobalto, a migração superficial e o elevado coeficiente de difusão do carbono são os principais parâmetros que influenciam negativamente a nucleação e o

crescimento do diamante [206-208]. Observa-se ainda fraca aderência do diamante a estes substratos que pode resultar na separação do filme quando sujeito a solicitações mecânicas, ou após o arrefecimento até à temperatura ambiente. Este facto deve-se: por um lado, ao elevado valor do coeficiente de expansão térmica do cobalto, quando comparado com o do diamante que, juntamente com o elevado módulo de Young do diamante, origina tensões residuais de compressão elevadas; por outro, ao enorme poder catalítico do cobalto na deposição da grafite na interface substrato/diamante.

Contudo, foram realizadas diversas tentativas para melhorar a aderência deste tipo de filmes [207], tendo-se verificado ser preferível a utilização de substratos de WC com baixa concentração de cobalto, já que o coeficiente de expansão térmica do substrato aumenta com a percentagem de cobalto. Através de um polimento mecânico do substrato, antes do início da deposição do filme, foi possível melhorar a densidade de nucleação do diamante e a aderência ao substrato [209].

Enquanto que alguns autores conseguiram obter uma considerável melhoria na aderência, após a remoção do cobalto da superfície do substrato [210], outros observavam o mesmo efeito com a aplicação de camadas intermédias, entre o substrato e o filme [211]. Um exemplo é a formação, na superfície do substrato, de camadas intermetálicas de Co com o B, com o Si [212] e ainda com o Al [213]. Estas ligas de cobalto são quimicamente inertes nas condições de deposição do diamante.

Quase todos estes pré-tratamentos têm como objectivo remover o cobalto da superfície do substrato, através de reacções químicas (*chemical etching*) [214-216]. Contudo, constata-se que estes procedimentos enfraquecem a região do substrato próxima da superfície, reduzindo o desempenho mecânico dos filmes [217].

Referências

- [1] K. E. Spear and J. P. Dismukes, in *Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology*, The Electrochemical Society (1994) pp. 535.
- [2] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., Interscience Publisher, New York, 26 (1963).
- [3] J. E. Field, Mechanical and physical properties of diamond, in *Science of Hard Materials*, ed. by E. A. Almond, C. A. Brookes, and R. Warren, Adam Hilger Ltd, Bristol, England, 181 (1986).
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., Wiley, (1996)
- [5] L.-W. Yin, M.-S. Li, G. Luo, J.-L. Sui, J.-M. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 369(3-4) (2003) 483.
- [6] C. Frondel, U. B. Marvin, *Lonsdaleite*, *Nature* 214, (1967) 587.
- [7] T. Malkow, *Mater. Sci. Eng. A* 302(2), (2001) 311.
- [8] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* (London) 184 (1959) 1094-1098.
- [9] A. A. Giardini and J. E. Tydings, *Am. Mineral.* 47 (1962) 1393-1421.
- [10] K. Kobashi, K. Nishimura, K. Miyata, K. Kumagi, A. Nakaue, *J. Mater. Res.* 5 (11) (1990) 2469.
- [11] C. Wild, P. Koidl, N. Herres, W. Müller-Sebert, T. Eckermann, Anisotropic growth and twinning in polycrystalline CVD diamond films, "Extended Abstracts of the Second International Conference on Diamond Materials, Washington, DC, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, N. J. (1991) p. 152.
- [12] Butler and Woodin, *Handbook of industrial diamonds and diamond films* (1993).
- [13] L. S. Pan, D. R. Kania, *Diamond: Electronic Properties and Applications*, Kluwer Academic Publishers (1995) p. 91.
- [14] Qi Hua Fan, *Tese de Doutorado* (1998).
- [15] Wei Liu, D. A. Tucker, P. Yang, J. T. Glass, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1291-1296.
- [16] F. G. Celli, J. E. Butler, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 2877.
- [17] F. G. Celli, H. R. Thorsheim, J. E. Butler, L. S. Plano, J. S. Pinneo, *J. Appl. Phys.* 68 (1999) 3814.
- [18] S. J. Harris, A. M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2179.

- [19] S. J. Harris, D. N. Belton, A. M. Weiner, S. J. Schmieg, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 5353.
- [20] D. G. Goodwin, G. G. Gavillet, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 6393.
- [21] W. L. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1427.
- [22] W. L. Hsu, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 3102.
- [23] E. J. Corat, D. G. Goodwin (1993) *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 2021.
- [24] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications (1993) p. 306.
- [25] T. Yasuda, M. Ihara, K. Miyamoto, Y. Genchi and H. Komiyama, *Proc. 11th. Int. Conf. On CVD*, (K. Spear and G. Cullen, eds.), Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1990) p. 134.
- [26] D. V. Fedoseev, V. P. Varnin, and B. V. Deryagin, *Russ. Chem. Rev.* 53 (1984) 435.
- [27] J. C. Angus, and C. C. Hayman, *Science* 241 (1988) 913.
- [28] N. Setaka, *Chemical Vapor Deposition 1987*, *Proc. Tenth International Conf. On Chemical Vapor Deposition*, edited by G. W. Cullen and J. Blocher, Jr, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1987) p. 1156.
- [29] Y. Saito, H. Tanaka, K. Fujita and S. Matsuda, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 842.
- [30] Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa and A. Feldman, *Applications of Diamond Films and Related Materials*, Amsterdam: Elsevier, 1991
- [31] B. B. Pate, *Surf. Sci.* 165 (1986) 83.
- [32] K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Sci.* 72 (1989) 171.
- [33] J. Küppers, *Surf. Sci. Rep.* 22 (1995) 249
- [34] K. E. Spear and M. Frenklach, in *Diamond and Diamond-like Films*, edited by J. P. Dismukes, A. J. Purdes, J. C. Angus, R. F. Davis, B. M. Meyerson, K. E. Spear and M. Yoder. The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1989) pp. 122-138.
- [35] T. Kawato, K. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 1429.
- [36] J. A. Mucha, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3448.
- [37] S. J. Harris, A. M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2179.
- [38] Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, R. Messier, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2305.
- [39] Y. Liou, R. Weimer, D. Knight, R. Messier, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 437.
- [40] M. Frenklach and H. Wang, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1520.
- [41] T. Hong, S. H. Chen, Y. S. Chiou, C. F. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 67 (15) (1995) 2149.

- [42] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J. K. Krüger, *Diamond Relat. Mater.* 6 (1) (1997) 107.
- [43] E. Boettger, A. Bluhm, X. Jiang, L. Schäfer, C. P. Klages, *J. Appl. Phys.* 77 (12) (1995) 6332.
- [44] L. Bergman, M. T. McClure, J. T. Glass, R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* 76 (5) (1994) 3020.
- [45] R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1) (1994) 34.
- [46] S. Jin, T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* (65) (4) (1994) 403.
- [47] M. Sunkara, J. C. Angus, C. C. Hayman F. A. Buck, *Carbon* 28 (1990) 745.
- [48] T. R. Anthony, "Metastable synthesis of diamond" *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides, and Borides*, R. Freer ed., (1990) p. 133.
- [49] L. Ferrari, E. Cappeli, A. Cricenti, S. Selci, R. Polini, G. Chiarotti, *Appl. Srf. Sci.* 56-58 (1992) 100.
- [50] E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka, *J. Appl. Phys.* 72 (2) (1992) 705.
- [51] J. W. Kim, Y. -J. Baik, K. Y. Eun and D. N. Yoon, *Thin Solid Films* 212 (1992) 1004.
- [52] K. V. Ravi, C. A. Kosh, H. S. Hu, A. Joshi, *J. Mater. Res.* 5 (11) (1990) 2356.
- [53] H. Maeda, S. Ikari, T. Okubo, K. Kusakabe, S. Morroka, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 129.
- [54] C. -P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.* 63 (5) (1988) 1744.
- [55] E. Molinari, R. Polini and M. Tomellini, *Appl. Phys. Lett.* 61 (11) (1992) 1287.
- [56] R. Polini, *J. Appl. Phys.* 72 (6) (1992) 2517.
- [57] T. Roppel, R. Ramesham, C. Ellis, S. Y. Lee, *Thin Solid Films* 212 (1992) 56.
- [58] P. A. Dennig, H. Shiomi, D. A. Stevenson, N. M. Johnson, *Thin Solid Films* 212 (1992) 63.
- [59] N. Jiang, Z. Zhang, B. W. Sun, D. Shi, *Appl. Phys. Lett.* 63 (3) (1993) 328.
- [60] B. E. Williams, H. S. Kong, J. T. Glass, *J. Mater. Res.* 5 (4) (1990) 801.
- [61] Q. J. Gao et al., *Thin Solid Films* 221 (1992) 34.
- [62] A. M. Zaitsev, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 12909.
- [63] J. E. Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic London (1992).
- [64] A. M. Zaitsev, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, edited by M. Preblas, G. Popovici, and L. Bigelow (Dekker, New York (1998) p. 227-376.
- [65] G. Davies, *Chem. Phys. Carbon* 13 (1977) 1.
- [66] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.* 42 (1979) 1605.

- [67] C. D. Clark, E. W. J. Mitchell and B. J. Parsons, in *The Properties of Diamond*, edited by J. E. Field, Academic London (1979) pp. 23-77.
- [68] G. Davies, *J. Phys. C*, 9 (1976) L537-542.
- [69] G. Davies, *Physica B* 273+274, (1999) 15
- [70] G. Janssen, W. Vollenberg, L. J. Giling, W. J. P. van Enckevort, J. J. D. Schamaine, M. Seal, *Surf. Coat. Technol.* 47 (1991) 113.
- [71] J. E. Field, *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, 1977, p. 23
- [72] G. Davies, *Diamond Research*, (Suppl. Ind. Diam. Rev.) 15 (1977).
- [73] G. S. Woods, A. T. Collins, *J. Phys. Chem. Solids*, 44 (1983) 471.
- [74] G. Davies, A. T. Collins, S. Pear, *Solid State Communications*, 49 (1984) 433.
- [75] E. Fritsch, K. Scarratt, *Gems and Gemology*, 28 (1992) 35.
- [76] R. M. Chrenko, R. E. Tuft, M. Strong, *Nature*, 270 (1977) 141.
- [77] G. Davies, *Nature*, 290 (1981) 40.
- [78] A. T. Collins, P. Spear, *J. Phys. D*, 15 (1982) L183.
- [79] C. D. Clark, S. T. Davey, *J. Phys. C*, 17 (1984) 1127.
- [80] L. A. Bursill, R. W. Glaisher, *Amer. Mineralogist*, 70 (1985) 608.
- [81] A. T. Collins, *Nature* 273 (1978) 654.
- [82] G. Davies and M. F. Hamer, *Proc. R. Soc. Lond.* 348 (1976) 285.
- [83] A. T. Collins, *J. Phys. C* 13 (1980) 2641.
- [84] J. Bernholc, A. Antonelli, T. M. D. Sole, Y. Bar-Yam, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2689.
- [85] S. P. Mehandru, A. B. Anderson, J. C. Angus, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 689.
- [86] G. S. Woods, *Philos. Mag. B* 50 (1984) 673.
- [87] T. Evans and Z. Qi, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 381 (1982) 159.
- [88] G. Davies, *Physica B* 273+274, (1999) 15.
- [89] R. G. Farrer, *Solid State Commun.* 7 (1969) 685.
- [90] R. M. Chrenko, H. M. Strong, R. E. Tuft, *Philos. Mag.* 23 (1971) 313.
- [91] J. M. Baker, M. E. Newton, *Appl. Magn. Reson.* 8, (1995) 207.
- [92] A. J. Neves, M. H. Nazaré, J. C. Lopes, H. Kanda, *Physica B* 273-274 (1999) 636.
- [93] S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato, *J. Appl. Phys.* 79 (8), (1996) 4348.
- [94] H. Kanda, M. Akaishi, Sh. Yamaoka, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 1441.

- [95] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, Y. K. Vohra, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) L519.
- [96] S. V. Nistor, M. Stefan, V. Ralchenko, A. Khomich, D. Shoemaker, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 8741.
- [97] K. Iakoubovskii, A. Stesmans, G. J. Adriaenssens, R. Provoost, R. E. Silverans, V. Raiko, *Phys. Status Solidi a* 174, (1999) 137.
- [98] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, *Phys. Status Solidi a* (2000).
- [99] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, (2000) 189.
- [100] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, *Diamond Relat. Mater.* 9, (2000) 1349.
- [101] E. Rohrer, C. F. O. Graeff, R. Jansen, C. E. Nebel, M. Stutzman, H. Guttler, R. Zachai, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 7874.
- [102] E. Rohrer, C. F. O. Graeff, R. Jansen, C. E. Nebel, M. Stutzman, H. Guttler, R. Zachai, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3215.
- [103] A. Bergmaier, G. Dollinger, T. Faestermann, C. M. Frey, M. Ferguson, H. Guttler, G. Schultz, H. Willerscheid, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 995.
- [104] A. J. Eccles, T. A. Steele, A. Afzal, C. A. Rego, W. Ahmed, P. W. May, S. M. Leeds, *Thin Solid Films* 343+344 (1999) 627.
- [105] S. M. Leeds, P. W. May, M. N. R. Ashfold, K. N. Rosser, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 226.
- [106] J. H. Edgar, Z. Y. Xie, D. N. Braski, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 35.
- [107] K. Doverspike, J. E. Butler, J. A. Jr. Freitas, *Diamond Relat. Mater.* 2 (1998) 1078.
- [108] L. T. S. Lin, G. Popovici, Y. Mori, A. Hiraki, M. A. Prelas, B. V. Spitsyn, S. Khasawinah, T. Sung, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 1236.
- [109] K. A. Snail, C. L. Vold, C. M. Marks, J. A. Jr. Freitas, *Diamond Relat. Mater.* 1 (1992) 180.
- [110] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, Y. K. Vohra, *J. Phys.: Condens. Matter.* 12 (2000) L519.
- [111] W. R. Taylor, D. Canil, H. J. Milledge, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 4725.
- [112] J. P. F. Sellschop, H. J. Annegarn, C. Madiba, R. J. Keddy, M. J. Renan, *Ind. Diamond Rev. Suppl.* (1977) 2.
- [113] B. Dischler, C. Wild, W. Muller-Sebert, P. Koidl, *Physica B* 185 (1993) 217.
- [114] C. T. Sah, J. Y. C. Sun, J. J. T. Tzon, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 204.
- [115] J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheisen, R. O. Vance, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1983) 2224.

- [116] M. Seal, *Nature (London)* 212 (1966) 1528.
- [117] B. Dischler, C. Wild, W. Müller-Sebert, and P. Koidl, *Physica B* 185 (1993) 217.
- [118] K. MacNamara, B. Williams, K. Gleason, B. E. Scruggs, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2466.
- [119] R. P. Chin, J. Y. Huang, Y. R. Shen, T. J. Chuang, H. Seki, M. Buck, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 1522.
- [120] C. J. Tang, A. J. Neves, L. Rino, A. J. S. Fernandes, *Diamond Rel. Mater.* 13 (2004) 203.
- [121] E. Holzschuh, W. Kundig, P. F. Meier, B. D. Patterson, J. P. F. Sellschop, M. C. Stemmet, H. Appel, *Phys. Rev. A* 25 (1982) 1272.
- [122] T. A. Claxton, A. Evans, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 82 (1986) 2031.
- [123] T. L. Estle, S. Estreicher, D. S. Marynick, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1547.
- [124] P. R. Briddon, R. Jones, G. M. S. Lister, *J. Phys. C* 21 (1988) L1027.
- [125] S. P. Hehandru, A. B. Anderson, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 689.
- [126] D. Saada, J. Adler, R. Kalish, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 10711.
- [127] X. Zhou, G. D. Watkins, Rutledge, K. M. McNamara, R. P. Messmer, S. Chawla, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 7881.
- [128] D. F. Talbot-Ponsonby, M. E. Newton, J. M. Baker, G. A. Scarsbrook, R. S. Sussmann, A. J. Witehead, S. Pfenninger, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2264.
- [129] M. I. Lanstrau, K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1391.
- [130] S. Albins, L. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 1454.
- [131] Y. Tzeng, C. C. Tin, R. Phillips, T. Srivinyunon, Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 789.
- [132] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6141.
- [133] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot, *Phys. B* 170 (1990) 129.
- [134] D. Ballutaud, M. Aucouturier, F. Babonneau, *Appl. Phys. Lett.* 49 (23) (1986) 1620
- [135] S. J. Sque, R. Jones, J. P. Goss, P. R. Briddon, *Physica B* 340-342 (2003) 80.
- [136] J. Chevallier, B. Theys, A. Lusson, C. Grattapain, A. Deneuve, E. Gheeraert, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7966.

- [137] J. P. Goss, R. Jones, M. I. Heggie, C. P. Ewels, P. R. Bridon, S. Oberg, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 115207.
- [138] K. Hayashi, S. Hamanaka, H. Watanabe, T. Sekigushi, H. Okushi, K. Kajimura, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 744.
- [139] V. S. Vavilov, A. A. Gippius, A. M. Zaltsev, B. V. Deryagin, B. V. Spitsyn, A. E. Aleksenko, *Sov. Phys. Semicond.* 14 (1980) 1078.
- [140] A. T. Collins, M. Kamo, Y. Sato, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2507.
- [141] C. D. Clark, C. B. Dickerson, *Surf. Coat. Technol.* 47 (1991) 336.
- [142] J. Ruan, W. J. Choyke, W. D. Partlow, *Appl. Phys. Lett.* 58 (3) (1991) 295.
- [143] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 16681.
- [144] L. H. Robins, L. P. Cook, E. N. Farabaugh, A. Feldman, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 13367.
- [145] R. J. Graham, T. D. Moustakas, M. M. Disko, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 3212.
- [146] T. Feng and B. D. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 1415.
- [147] T. Evans, P. F. James, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 277 (1964) 260.
- [148] S. Mitra, K. K. Gleason, *Diamond Relat. Mater.* 2 (1993) 126.
- [149] A. V. Khomich, V. G. Ralchenko, A. V. Vlasov, R. A. Khmel'nitskiy, I. I. Vlasov, V. I. Konov, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 546.
- [150] T. Evans, in: J. E. Field (Ed.), *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, (1979).
- [151] G. Davis, A. J. Neves, M. H. Nazaré, *Europhys. Lett.* 9 (1989) 47.
- [152] D. J. Twitchen, J. M. Baker, M. E. Newton, K. Johnston, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 9.
- [153] J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang, M. K. Bowman, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3905.
- [154] J. Isoya, H. Kanda, and Y. Uchida, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9843.
- [155] J. H. N. Loubser, W. P. Van Ryneveld, *Nature* 211 (1966) 517.
- [156] M. I. Samoilovich, G. N. Bezrukov, *JETP Lett.* 14 (1971) 370.
- [157] A. T. Collins, H. Kanda, R. C. Burns, *Philos. Mag. B* 61 (1990) 797.
- [158] X. Jia, H. Kagi, S. Hayakawa, M. Wakatsuki, Y. Gohshi, in *Advances in New Diamond Science and Technology*, edited by S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi, M. Yoshikawa (MY, Tokyo, 1994), p. 525.
- [159] S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato, A. T. Collins, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 4348.
- [160] H. Kanda, K. Watanabe, *Diamond and Relat. Mater.* 6 (1997) 708.

- [161] K. Iakoubovskii, G. J. Adrianssens, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) L95.
- [162] K. Iakoubovskii, A. Stesmans, *Phys. Status Solidi a* 186 (2001) 199.
- [163] J. M. Baker, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 2053.
- [164] A. M. Zeitzev, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 12909.
- [165] A. A. Gippius, A. T. Collins, *Solid State Commun.* 88 (1993) 637.
- [166] S. C. Lawson, personal communication, 1996.
- [167] A. T. Collins, M. Stanley, *J. Phys. D*, 18 (1985) 2537.
- [168] S. C. Lawson, H. Kanda, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 3967.
- [169] W. Liu, D. A. Tucker, P. Yang, J. T. Glass, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1291.
- [170] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (Wiley, New York, 1996).
- [171] R. W. G. Wykoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1965), Vol. 1.
- [172] E. C. Svensson, B. M. Powell, A. D. B. Woods, W. –D. Teuchert, *Can. J. Phys.* 57 (1977) 253.
- [173] C. S. Yoo, H. Cynn, P. Söderlind, V. Iota, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2000) 4132.
- [174] H. R. Schober and H. Dederichs, in *Elastic Piezoelectric Pyroelectric Piezooptic Electrooptic Constants and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals*, edited by K.-H. Hellwege, A. W. Hellwege, Landolt Boörnstedt, New Series III, Vol. 11a Springer, Berlin, 1979.
- [175] J. E. Field (Ed.), *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, London, 1992, pp. 687-698.
- [176] A. T. Collins, H. Kanda, unpublished work, 1981.
- [177] K. Johnston, A. Mainwood, A. T. Collins, G. Davies, D. Twitchen, J. M. Baker, M. Newton, *Physica B* 273-274 (1999) 647.
- [178] V. S. Bagdasaryn, E. A. Markosyan, M. A. Matosyan, O.S. Torosyan, E. G. Sharoyan, *Sov. Phys. Solid State* 17 (1975) 991.
- [179] D. J. Twitchen, J. M. Baker, M. E. Newton, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 9.
- [180] V. A. Nadolinny, J. M. Baker, O. P. Yuryeva, M. E. Newton, D. J. Twitchen, Yu. N. Palyanov, *Appl. Magn. Reson.* 28 (2005) 365.
- [181] A. T. Collins, P. M. Spear, *J. Phys. C* 19 (1983) 6845.
- [182] P. J. Dean, *Phys. Rev.* 139 (1965) A588.
- [183] V. A. Nadolinny, A. P. Yelissev, *Diam. Relat. Mater.* 3 (1994) 17.
- [184] M. H. Nazaré, L. M. Rino, H. Kanda, *Mater. Sci. Forum* 196 (1995) 73.
- [185] J. M. Baker, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) S2929.

- [186] R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado, L. V. C. Assali, *Physica b* 376-377 (2006) 292.
- [187] V. A. Nadolinny, A. P. Yelisseyev, J. M. Baker, M. E. Newton, D. J. Twitchen, S. C. Lawson, O. P. Yuryeva, B. N. Feigelson, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 7357.
- [188] A. T. Collins, *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 417.
- [189] M. Murakawa, S. Takeuchi, *Surf. Coat. Technol.*, 49 (1991) 359.
- [190] J. Oakes, X. X. Pan, R. Bichler, R. Haubner, B. Lux, *Surf. Coat. Technol.*, 47 (1991) 600.
- [191] R. Haubner, B. Lux, *Journal de Physique C5* (1989) 169.
- [192] R. Haubner, A. Lindlbauer, B. Lux, *Diamond and Related Materials* 2 (1993) 1505.
- [193] R. Haubner, S. Kubelka, B. Lux, M. Griesser, M. Grasserbauer, *Journal de Physique C5* (1995) 753.
- [194] H. Matsubara, J. Kihara, *Science, Technology of New Diamond*, KTK Scientific Publishers, Tokyo (1990) S. Saito, O. Fukunaga, M. Yoshikawa Eds., pp. 89-93.
- [195] T. H. Huang, C. T. Kuo, C. S. Chang, C. T. Kao, H. Y. Wen, *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 594.
- [196] R. Cremer, R. Mertens, D. Neushütz, O. Lemmer, M. Frank, T. Leyendecker, *Thin Solid Films*, 355-356 (1999) 127.
- [197] A. Fernandes, A. Neves, R. F. Silva, M. H. Nazaré, *Diamond and Related Materials* 6 (1997) 769.
- [198] S. J. Bull, A. Matthews: *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 1049.
- [199] B. Lux, R. Haubner : *Diamond Films Coatings*, pp. 184-243; Editors: R. F. Davies; NOYES Publications Park Ridge: New Jersey, USA, 1993.
- [200] H. Schachner, B. Lux, K. Stjernberg, A. Thelin, H. Tippmann : Patent 166708 (1986).
- [201] M. Murakawa, S. Takeuchi: *Surf. Coat. Technol.*, Vol.49 (1991) 359.
- [202] Wei Liu, Denise A. Tucker, Peichun, Yang, and Jeffrey T. Glass, *J. Appl. Phys.* 78 (2) 1291 (1995).
- [203] R. Haubner, A. Lindlbauer B. Lux, *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 1505.
- [204] T. H. Huang, C. T. Kuo, C. S. Chang, C. T. Kao, H. Y. Wen, *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 594.
- [205] S. Soderberg, A. Gerendas, M. Sjostrand, *Vacuum* 41 (1990) 1317.
- [206] B. S. Park, Y-J. Baik, K-R. Lee, K. Y. Eun, D. H. Kim, *Diamond and Related Materials* 2 (1993) 910.

- [207] H. Matsubara, T. Sakuma, J. Mater. Sci. 25 (1990) 4472.
- [208] R. Bichler, R. Haubner and B. Lux, High Temperature-High Pressure 21 (1989) 576.
- [209] J. L. Chen, T. H. Huang, F. M. Pan, C. T. Kuo, C. S. Chang, T. S. Lin, Surf. Coat. Technol. Vol. 54/55 (1992) 392.
- [210] K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki, S. Takatsu, Surf. Coat. Tech. Vol. 34/44 (1990) 30.
- [211] T. Isozaki, Y. Saito, A. Masuda, K. Fukumoto, M. Chosa, T. Ito, E. J. Oles, A. Inspector, C. E. Bauen, Diamond and Related Materials 2 (1993) 1146.
- [212] S. Kubelka, R. Haubner, B. Lux, R. Steiner, G. Stinger, M. Grasserbauer, Diamond and Related Materials 3 (1994) 1360.
- [213] R. Cremer, R. Mertens, D. Neuschütz, O. Lemmer, M. Frank, T. Leyendecker, Thin Solid Films 355-356 (1999) 127.
- [214] K. Shibuki, M. Yagi, K. Saijo, S. Takatsu, Surf. Coat. Technol., Vol. 36 (1988) 295.
- [215] A. K. Mehlmann, S. F. Dirnfeld, Y. Avigal, Diamond and Relat. Mater 1 (1992) 600.
- [216] M. G. Peters, R. H. Cummings, European Patent N° 0519587 A1 (1992).
- [217] S. Freistritzer, W. Schintlmeister, J. Kanz, Proc. 13th Int. Plansee Seminar (1993) 3.

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais de caracterização, utilizadas no estudo dos diamantes HPHT e CVD. No final é apresentado o reactor utilizado na deposição dos filmes CVD, assim como os aspectos mais relevantes da preparação dos substratos, sobre os quais foram depositados os filmes.

A *Microscopia Electrónica de Varrimento* (MEV) (ou SEM de Scanning Electron Microscopy) e a *Difracção de Raios-X* (DRX) são técnicas que permitem identificar e caracterizar a morfologia, tamanho de grão, textura e estrutura cristalográfica do diamante CVD. A *Espectroscopia Raman* pode identificar as fases diamante e não-diamante presentes nos filmes, ou seja, pode avaliar, qualitativamente, a pureza cristalina dos mesmos. É ainda apresentada a *Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier* (FTIV) (ou FTIR de Fourier Transform Infrared Spectroscopy), a *Fotoluminescência do Visível e Ultravioleta*, e a *Espectroscopia por Dispersão de Energia* (EDS de Energy Dispersive Energy). Estas técnicas permitem identificar defeitos e impurezas presentes na rede cristalina do diamante.

2.2 Morfologia e textura

A morfologia dos filmes de diamante CVD é bastante diversa e dependente das condições de crescimento. Sendo os filmes essencialmente policristalinos, a sua superfície é quase sempre irregular, predominantemente composta por cristalites com diferentes orientações cristalográficas. Para se conseguir uma superfície regular, fundamental em muitas aplicações industriais, é necessário efectuar um polimento do filme. Contudo, esse procedimento adiciona custos ao produto final e contribui para aumentar as tensões e os defeitos no filme, assim como a contaminação da sua superfície.

Como foi referido no capítulo 1 (figura 1.4), um filme policristalino apresenta uma estrutura tipicamente colunar. Segundo Van der Drift [1] e outros autores [2], isso é devido à chamada *selecção evolutiva* das suas cristalites. A selecção evolutiva ocorre quando existe um dado número de cristais, cuja direcção mais rápida de crescimento se encontra perpendicular ao substrato. Estes cristais vão crescer mais depressa relativamente àqueles que apresentam orientações menos favoráveis. Como resultado, estes últimos extinguem-se rapidamente, ao crescerem nos lados dos cristais com orientação mais favorável. Após um longo período de crescimento, apenas algumas cristalites permanecem, originando um filme com uma textura pronunciada, formada por grandes cristalites em forma de colunas.

No diamante, os planos de crescimento mais estáveis são os octaédricos (111), seguidos dos cúbicos (100) e logo depois dos (110) [3]. Assim, durante o crescimento de filmes em condições próximas do equilíbrio, a morfologia do crescimento é a das faces triangulares (111), pois as direcções [111] são as mais lentas e todos os outros planos crescem até à extinção. À medida que o processo de crescimento se afasta da situação de equilíbrio, as faces cúbicas (100) aparecem, originando inicialmente uma mistura de faces de crescimento e, por conseguinte, uma morfologia mais complexa. Um maior afastamento do equilíbrio pode originar uma morfologia predominantemente cúbica (100). Isto encontra-se ilustrado pela figura 2.1.

O conhecimento da morfologia de um filme pode ser obtido através de uma simples observação no microscópio óptico, complementado por uma análise MEV e DRX. No caso de filmes policristalinos, as primeiras duas técnicas dão informações sobre a morfologia da superfície do filme, como a sua forma, tamanho e direcções de crescimento das cristalites, fronteiras de grão, etc. Com a técnica DRX é possível conhecer a evolução dos diferentes planos cristalográficos do diamante, ao longo do seu crescimento.

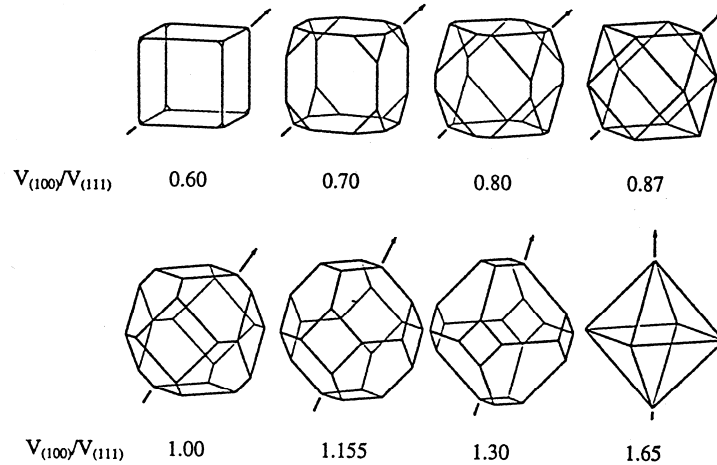


Figura 2.1 Variação na forma dos cristais em função da razão das velocidades de crescimento dos planos (100) e (111).

2.2.1 Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

A microscopia electrónica de varrimento (MEV) é uma técnica essencialmente de imagem, cujo princípio de funcionamento se encontra ilustrado na figura 2.2.

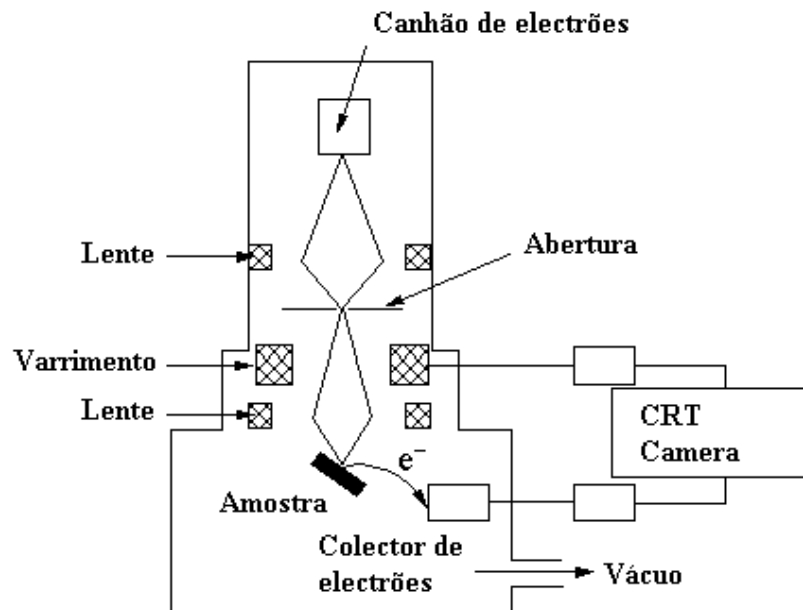


Figura 2.2 Esquema de um microscópio electrónico de varrimento (MEV) típico.

Esta técnica permite caracterizar, rapidamente e em pormenor, a morfologia das superfícies dos filmes de diamante. De um modo geral, consiste em efectuar o varrimento de um feixe de electrões sobre uma superfície, detectando os electrões secundários emitidos pela mesma, a partir da qual é construída uma imagem. Este feixe de electrões é bastante estreito, podendo em alguns casos chegar aos 10-20 nm de diâmetro. Relativamente à microscopia óptica, a técnica MEV apresenta vantagens, nomeadamente: a sua enorme ampliação (entre 50x e 300000x), a sua elevada resolução (2,5-10 nm), a sua profundidade de campo (500 vezes superior) e ainda a possibilidade da visualização tridimensional de imagens.

2.2.2 Difracção de raios-X (DRX)

Quando radiação com comprimento de onda da ordem da distância entre os átomos de um material cristalino (normalmente entre os 0.5 Å e os 2 Å.) penetra no material, sofre, por parte dos seus átomos, dispersão em todas as direcções. Em determinadas direcções, a radiação dispersa pode interferir destrutivamente e construtivamente, criando zonas de intensidade nula e máxima, respectivamente. Este processo de dispersão e interferência é também conhecido por difracção. O padrão de difracção resultante é, na realidade, um mapa da rede recíproca do cristal e, como tal, pode ser utilizado para determinar a sua estrutura. Os raios-X, assim difractados, são registados segundo um ângulo de 2θ entre a fonte e o detector, de acordo com a lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

onde d é a separação entre os planos, θ o ângulo entre os planos e a radiação incidente, λ o comprimento de onda da radiação e n a ordem da difracção.

Para um sistema cúbico, a distância d entre os diferentes planos cristalográficos (hkl) é dada por

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

onde a é o parâmetro de rede do sistema cúbico.

Podemos assim encontrar os ângulos de difracção dos principais planos cristalográficos do diamante, sabendo que a tem um valor de 3,5667 Å [4] (tabela 2.1).

Tabela 2.1 Principais padrões DRX para o diamante.

(hkl)	$2\theta^*$	Intensidade
(111)	43,931	100
(220)	75,297	25
(311)	91,491	16
(400)	119,497	8
(331)	140,552	16

* para radiação CuK α 1 ($\lambda=1,5405$ Å)

Calculando a razão da intensidade do pico (220) para o pico (111), podemos medir a orientação ou o grau de textura do filme.

Por vezes, a presença de deformações na rede cristalina, tais como elongações e compressões, origina desvios dos máximos de difracção. Nomeadamente em certos filmes CVD, os valores obtidos para 2θ são superiores aos apresentados na tabela 2.1. Isto significa espaçamentos mais pequenos entre os diferentes planos cristalográficos, com origem em tensões existentes na rede [5]. A presença de defeitos pode assim alterar a largura dos referidos máximos.

Neste trabalho, a análise DRX dos filmes de diamante foi realizada num difractómetro Philips X-pert, tendo sido utilizada radiação CuK α com $\lambda=1,5405$ Å. A velocidade de varrimento foi de 1" de arco, com um passo de 0,05°.

2.2.3 Espectroscopia Raman

2.2.3.1 Dispersão Raman

Quando um feixe de fotões de energia $h\nu$ incide numa amostra, pode acontecer uma das seguintes situações: se a colisão for elástica, os fotões dispersos terão a mesma energia que os fotões incidentes, ou, se, pelo contrário, a colisão for inelástica, os fotões emergentes da amostra poderão ter energia maior ou menor que os fotões incidentes. Assim, para um fotão incidente de energia $h\nu$ podemos ter um fotão disperso com energia:

- a) $h\nu' = h\nu \rightarrow$ Dispersão Rayleigh
 b) $h\nu' < h\nu \rightarrow$ Dispersão Stokes
 c) $h\nu' > h\nu \rightarrow$ Dispersão Anti-Stokes
- } Dispersão Raman

A figura 2.3 mostra os níveis envolvidos quando o sistema interage com a radiação incidente. Quando o sistema é promovido, pela radiação incidente, do seu estado fundamental para um estado mais energético e instável (que pode ser um estado real ou virtual), tanto pode retornar ao seu estado original, como a um estado vibracional diferente. Enquanto que a primeira interacção dá origem à *dispersão Rayleigh*, a segunda é conhecida por *dispersão Raman*. Se inicialmente o sistema se encontrar no seu estado fundamental e for promovido a um estado excitado, ocorre a emissão de Stokes com a criação de um fonão. Se, por outro lado, o sistema estiver no seu primeiro estado vibracional excitado, pode ser promovido a um estado mais energético instável e regressar ao seu estado fundamental. Esta dispersão Raman dá origem às linhas anti-Stokes e é acompanhada pela correspondente aniquilação de um fonão.

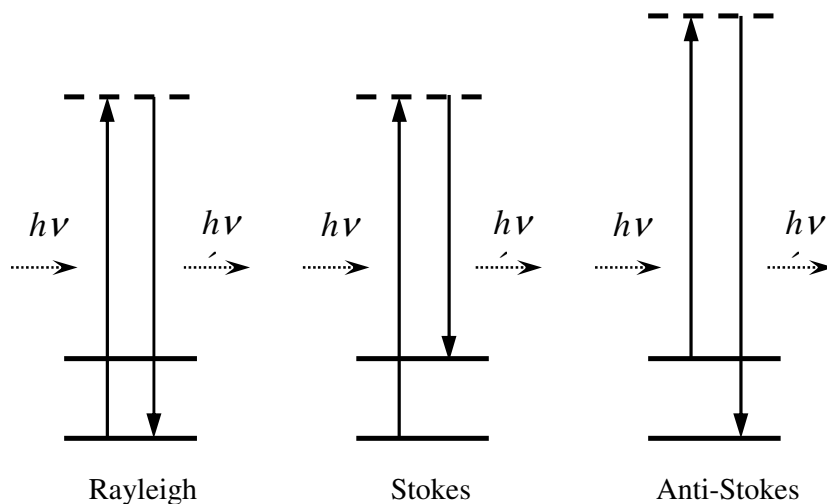


Figura 2.3 As interações que dão origem às linhas Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

Sendo a dispersão de Raman um processo de 2ª ordem, é de esperar que a sua intensidade seja muito inferior à da dispersão de Rayleigh. Como a ocupação inicial dos níveis obedece a uma distribuição de Boltzmann, a intensidade da linha de Stokes será bastante mais intensa que a da linha anti-Stokes.

2.2.3.2 Espectros Raman do carbono

A espectroscopia Raman aplicada ao diamante CVD é bastante poderosa devido à sua capacidade de distinguir diferentes formas de carbono [7-11]. De facto, esta técnica permite identificar, para além do diamante, diferentes formas da grafite, carbono amorfo e também DLC (Diamond-Like Carbon – carbono tipo diamante).

A rede cristalina do diamante é fcc, sendo o grupo espacial $Fd3m$. Como tem dois átomos de carbono na sua célula unitária primitiva, existe um único fonão triplamente degenerado com simetria T_{2g} . A partir das regras de selecção do grupo O_h , este modo é apenas activo em Raman. Esse modo de vibração é caracterizado por uma única linha muito estreita e intensa, observada a 1332 cm^{-1} [8, 12, 13]. No entanto, na grande maioria dos filmes CVD, é possível observar, juntamente com a linha Raman do diamante, outras bandas, algumas associadas à grafite [14-16] e outras a diferentes fases de carbono amorfo [15, 16].

As duas bandas observadas a 1357 e 1580 cm^{-1} , e designadas, respectivamente, por bandas D e G, são frequentemente utilizadas como meio de identificação da grafite nos filmes. Enquanto que a banda G é característica da sua fase cristalina [8, 13, 17], já a banda D é indicação da presença de grafite microcristalina desordenada [8, 18]. As fases amorfas do carbono apresentam igualmente modos Raman, mas em forma de bandas. Estas bandas Raman são muito largas, possuindo um limite superior de 1332 cm^{-1} para o carbono sp^3 , e um a 1580 cm^{-1} para o carbono sp^2 [8, 18, 19]. Frequentemente, é possível encontrar pequenos desvios nos números de onda destas bandas [20]. Contudo, a eficiência de dispersão Raman do diamante é cerca de 50 vezes menor que a da grafite [21] e cerca de 233 vezes menor que a do carbono amorfo [22], quando utilizada radiação de comprimento de onda de $514,5\text{ nm}$. Assim, apesar de esta técnica ser eficaz na detecção de pequenas percentagens de grafite e de carbono amorfo nos filmes, o mesmo já não acontece quando se pretende detectar o diamante na presença de outras formas de carbono.

Verifica-se que o desvio Raman do diamante, e das outras formas de carbono, nem sempre é o mesmo, estando dependente de diversos factores. Por exemplo, a incorporação de isótopos ^{13}C induz uma diminuição no número de onda da linha Raman do diamante [23]. O aumento da temperatura do filme também origina uma alteração do referido desvio [24]. Já a existência de tensões pode originar desvios da linha 1332 cm^{-1} , tanto para números de onda mais altos, como para mais baixos [25, 27, 28] consoante o diamante

esteja sujeito a compressão ou a extensão, respectivamente. Além disso, temos de ter em atenção que a intensidade de algumas destas fases de carbono é dependente do próprio comprimento de onda da excitação usada para obter os respectivos espectros [29-33]. Verifica-se um aumento da absorção da radiação laser por parte das componentes não-diamante presentes no filme, com a diminuição da energia da radiação incidente [34, 36]. Assim, relativamente à qualidade do filme de diamante, é necessário grande cuidado na análise e interpretação dos respectivos espectros Raman.

A largura da linha Raman do diamante é também um parâmetro a ter em consideração durante a análise dos filmes, já que se encontra relacionada com o grau de desordem nas ligações sp^3 da rede cristalina. Por exemplo, diamantes tipo IIa apresentam uma linha Raman com uma largura a meia altura (FWHM), tipicamente de 2 cm^{-1} , enquanto que, para filmes policristalinos, é frequente encontrar valores compreendidos entre 2 cm^{-1} e 14 cm^{-1} .

Apesar da espectroscopia Raman ser uma técnica predominantemente qualitativa, é também possível comparar quantitativamente a qualidade do filme. Para tal, é frequente utilizar o valor de *Figure of Merit* (FOM) [37], definido por

$$FOM = \frac{I_D}{I_D + I_C} \times 100 \quad (2.3)$$

ou o factor de qualidade Raman Q, que tem por base o espectro Raman, obtido com a linha 514,5 nm do laser Ar^+ , e dado pela equação [26]

$$Q = \frac{I_D}{I_D + \frac{I_C}{233}} \times 100 \quad (2.4)$$

Em ambas as equações, I_D e I_C são, respectivamente, as intensidades integradas da linha do diamante a 1332 cm^{-1} e de todas as componentes não-diamante presentes no espectro Raman.

2.2.3.3 Detalhes experimentais

A análise Raman dos filmes foi realizada num espectrómetro Jobin Yvon T64000, na configuração micro-Raman. Nesta configuração, o sistema está acoplado a um microscópio confocal, permitindo analisar a qualidade cristalina do filme numa escala micrométrica. A resolução espectral foi de $0,45\text{ cm}^{-1}$, tendo sido utilizada como fonte de excitação a linha 514,5 nm de um laser de Ar^+ . A potência do laser na amostra foi cerca de 2 mW para um ponto com um diâmetro de aproximadamente 20 μm . Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente, com um tempo de varrimento de 5s e com uma objectiva de 20x.

2.3 Identificação e caracterização de defeitos

As técnicas mais comuns utilizadas para detecção de defeitos pontuais no diamante (centros ópticos e paramagnéticos) têm por base a absorção no infravermelho, fotoluminescência do visível e ultravioleta, e ainda a ressonância electrónica de spin [38, 39]. Contudo, serão aqui apenas descritas as duas primeiras, visto terem sido estas as utilizadas neste trabalho. A análise quantitativa da presença de impurezas no diamante foi realizada através da espectroscopia de dispersão da energia de raios-X (EDS).

2.3.1 Absorção no infravermelho

Num sólido cristalino, a absorção de radiação infravermelha resulta da interacção inelástica entre fotões, geralmente com energias entre 0.01 eV e 0.1 eV e fonões da rede, designados por modos vibracionais. Assim, registando o espectro de absorção como função do comprimento de onda da radiação incidente na amostra, podem-se obter as frequências dos modos vibracionais permitidos. Estas frequências vão depender dos comprimentos e ângulos de ligação, das massas, dos potenciais interatómicos dos átomos envolvidos e ainda do tipo de modo vibracional.

Contudo, para que a radiação infravermelha seja absorvida, é necessário que a vibração produza um momento dipolar eléctrico não nulo, paralelo ao campo eléctrico da luz incidente. Ou seja, apenas são observadas transições que envolvem estados vibracionais acoplados ao operador dipólo eléctrico. Isto significa que os átomos que formam a ligação têm que ser de espécies diferentes. A consequente assimetria produzida

na distribuição de carga origina um dipólo eléctrico que oscila à medida que a ligação vibra na sua frequência natural. O campo eléctrico oscilante, da radiação electromagnética, pode interagir com a ligação dipolar oscilante, pelo que, se as frequências coincidirem, um fóton será absorvido, aumentando assim a amplitude da vibração. Como resultado, em materiais monoatómicos, como o diamante, a inexistência de dipolos torna o processo de absorção no infravermelho especialmente sensível quanto à presença de defeitos, em particular ligações entre átomos da rede e impurezas.

Os espectros de absorção no IV podem ser obtidos por técnicas dispersivas e interferométricas. Contudo, verifica-se que a utilização de prismas e de redes de difracção para analisar a luz proveniente das amostras é muito pouco eficaz, comparativamente às técnicas interferométricas. Na prática, irradia-se a amostra simultaneamente com todas as frequências e depois, recorrendo à transformação de Fourier, é possível obter o espectro de absorção em função da frequência da radiação incidente. Equipamentos que utilizam este procedimento são designados de FTIR e têm por base o interferómetro de Michelson (figura 2.4). Com esta técnica o estudo da amostra torna-se bastante mais rápido e obtêm-se espectros com melhor razão sinal-ruído.

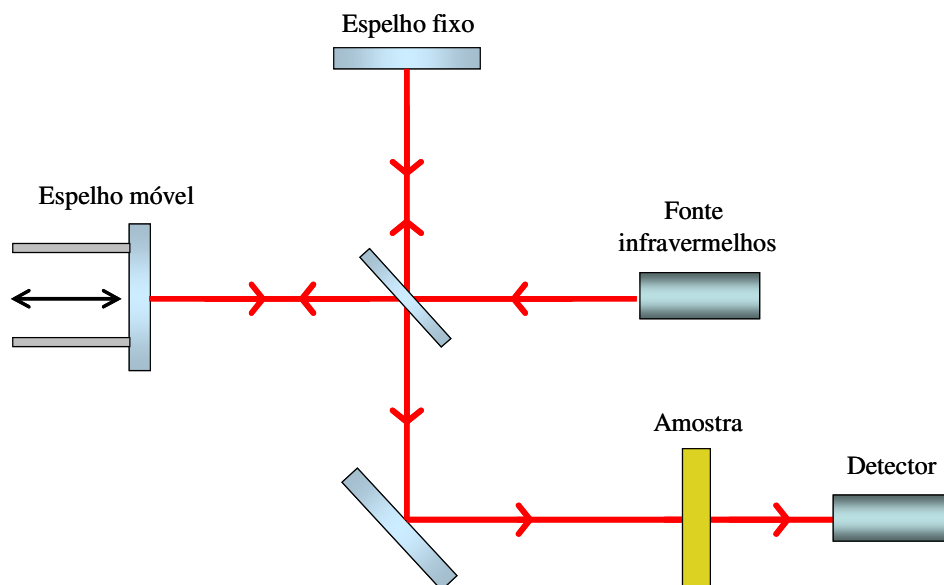


Figura 2.4 Princípio de funcionamento de um espectrómetro FTIR

Tanto a posição das bandas de absorção como a forma podem ser influenciadas pela temperatura da amostra, pelos isótopos e pela carga dos defeitos. De facto, um aumento da

temperatura origina uma expansão dos átomos da rede, alterando a geometria local do defeito responsável pela absorção, o que leva, por sua vez, a um desvio da posição da banda. O aumento das massas nucleares (isótopos) do defeito, vai afectar as frequências com que os seus átomos vão vibrar. Como boa aproximação, podemos visualizar os átomos e as ligações de um defeito como um conjunto de bolas com diferentes massas (átomos ou isótopos) a vibrar e ligadas por molas. O estado de carga do defeito (excesso ou défice de electrões) afecta essencialmente as propriedades das ligações dos átomos, podendo estas ser entendidas como as constantes de elasticidade das molas.

Muitos dos mais recentes estudos FTIR, realizados em diamantes HPHT e CVD, tiveram como principal objectivo caracterizar o comportamento de certas impurezas. De entre essas, destacam-se: os agregados de azoto [40-44]; o fósforo (centro dador) [45-49]; o boro (centro aceitador) [50-52] e a sua interacção com o hidrogénio [53-54].

2.3.1.1 Modos vibracionais

A presença de impurezas na rede cristalina pode afectar a absorção da radiação de duas maneiras. Por um lado, a impureza pode activar determinadas vibrações da rede que, normalmente, não absorvem radiação infravermelha. Esta situação é observada no diamante e no silício, onde não existe absorção devido a processos de um único fonão. A impureza destrói a simetria local da rede, alterando a estrutura electrónica dos átomos vizinhos. Assim, podem surgir vibrações na região da impureza, produzindo momentos dipolares eléctricos não nulos, originando assim a absorção no infravermelho. Por outro lado a impureza pode modificar o espectro vibracional do sólido, produzindo absorção do infravermelho, devido a vibrações dos seus próprios átomos – também conhecidas por *modos locais*. Quando os átomos da impureza são mais pesados do que os átomos da rede, as frequências destes modos situam-se no intervalo de frequências observadas para os modos da rede (*modos quasilocais*), sendo muitas vezes difícil a sua observação. Para átomos mais leves, as referidas vibrações apresentam frequências mais altas do que a máxima frequência possível da rede, podendo estas ser detectadas.

2.3.1.2 Detalhes experimentais

Todos os espectros de absorção do infravermelho dos diamantes HPHT e CVD foram obtidos por transmissão à temperatura ambiente, num espectrómetro FTIR modelo IFS 66V da Bruker. Com este sistema, foi possível obter resoluções espectrais de 4 cm^{-1} na região do infravermelho médio ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), tendo sido utilizado um *beamsplitter* de KBr. O número de varrimentos utilizado dependeu essencialmente da qualidade óptica da amostra. Enquanto que 64 varrimentos foram suficientes para as amostras HPHT, já para a maior parte dos filmes foram utilizados 4096.

2.3.2 Fotoluminescência

No seu aspecto mais genérico, podemos entender a luminescência como uma propriedade óptica da matéria, quer esta se encontre no seu estado sólido, líquido ou gasoso. Consideremos apenas a excitação seguida da emissão de fotões por parte de defeitos presentes em semicondutores. Tais defeitos assim definidos são designados de *centros ópticos*. O processo de excitação pode envolver fotões (*fotoluminescência*), electrões (*catodoluminescência*), a temperatura (*termoluminescência*) e o campo eléctrico (*electroluminescência*). Aqui será apenas referida a fotoluminescência. A absorção de energia por parte do centro origina a transição de alguns dos seus electrões para níveis electrónicos mais elevados. O subsequente decaimento (de-excitação ou recombinação) desses electrões para níveis mais baixos, resulta na emissão de fotões, cujos comprimentos de onda se situam normalmente dentro do visível e ultravioleta.

2.3.2.1 Transições electrónicas em semicondutores

Os processos de recombinação electrónica que é possível encontrar em semicondutores são: a *excitónica*, *pares dador-aceitador* e *defeitos profundos*. Quando um electrão é removido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (através de radiação com energia superior ao *gap* do material), cria-se um buraco na BV (figura 2.5a) - criação de *pares electrão-buraco* ou *excitões*. Devido à interacção electrostática, o electrão e o buraco não se afastam muito um do outro. Numa rede perfeita, onde não existem níveis electrónicos no interior do *gap*, o electrão acabaria ao fim de algum tempo por retornar à

BV, emitindo um fóton com energia dada pela equação 2.8 - transição que é normalmente conhecida pela *emissão do excitão livre* (figura 2.5b). Contudo, em semicondutores de gap indirecto, a recombinação dos excitões tem que envolver a criação (ou a aniquilação) de um fonão com o mesmo vector de onda que o do mínimo da banda de condução. Logo, a energia da emissão (ou aniquilação do excitão) é dada pela equação 2.9

$$E_{\text{excitão livre}} = E_{\text{gap}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (2.8)$$

$$E_{\text{emissão excitão livre}} = E_{\text{excitão livre}} - E_{\text{fonão}}(\mathbf{K}) \quad (2.9)$$

onde $E_{\text{fonão}}(\mathbf{K})$ é a energia do fonão criado (ou aniquilado).

Podemos também observar *excitões ligados* a defeitos, quando estes contêm níveis electrónicos no interior do *gap*, atraindo o electrão da BC e o buraco da BV (figura 2.5c). Assim, para além da energia do excitão ligado ser inferior à do excitão livre, a sua recombinação radiativa pode ocorrer sem a criação de fonões.

Por vezes, o electrão da BC transita para um nível electrónico, onde a transição radiativa para o estado fundamental do defeito é proibida (*trap*). Nesta situação, o electrão permanece neste nível até que, por qualquer processo, volte para a BC, ou até ser termicamente excitado para um defeito, onde a transição electrónica entre níveis é permitida (figura 2.5d). Esta transição é conhecida por fosforescência, onde o tempo envolvido no processo é muito superior ao tempo típico das transições permitidas.

Na recombinação de pares dador-aceitador, a transição ocorre após o electrão da BC ser atraído pelo dador, enquanto que o buraco da BV é atraído pelo aceitador (figura 2.5e). Do ponto de vista energético, a energia da transição é dada por:

$$E_{\text{D-A}} = E_{\text{gap}} - E_{\text{D}} - E_{\text{A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (2.10)$$

As transições radiativas que ocorrem em defeitos profundos (defeitos que apresentam níveis electrónicos bem no interior da banda proibida) podem resultar tanto de excitações com radiação de energia superior, como inferior ao gap do material (figuras 2.5f e 2.5g

respectivamente). A luminescência, nestes defeitos, ocorre entre níveis electrónicos excitados e o nível fundamental do próprio defeito.

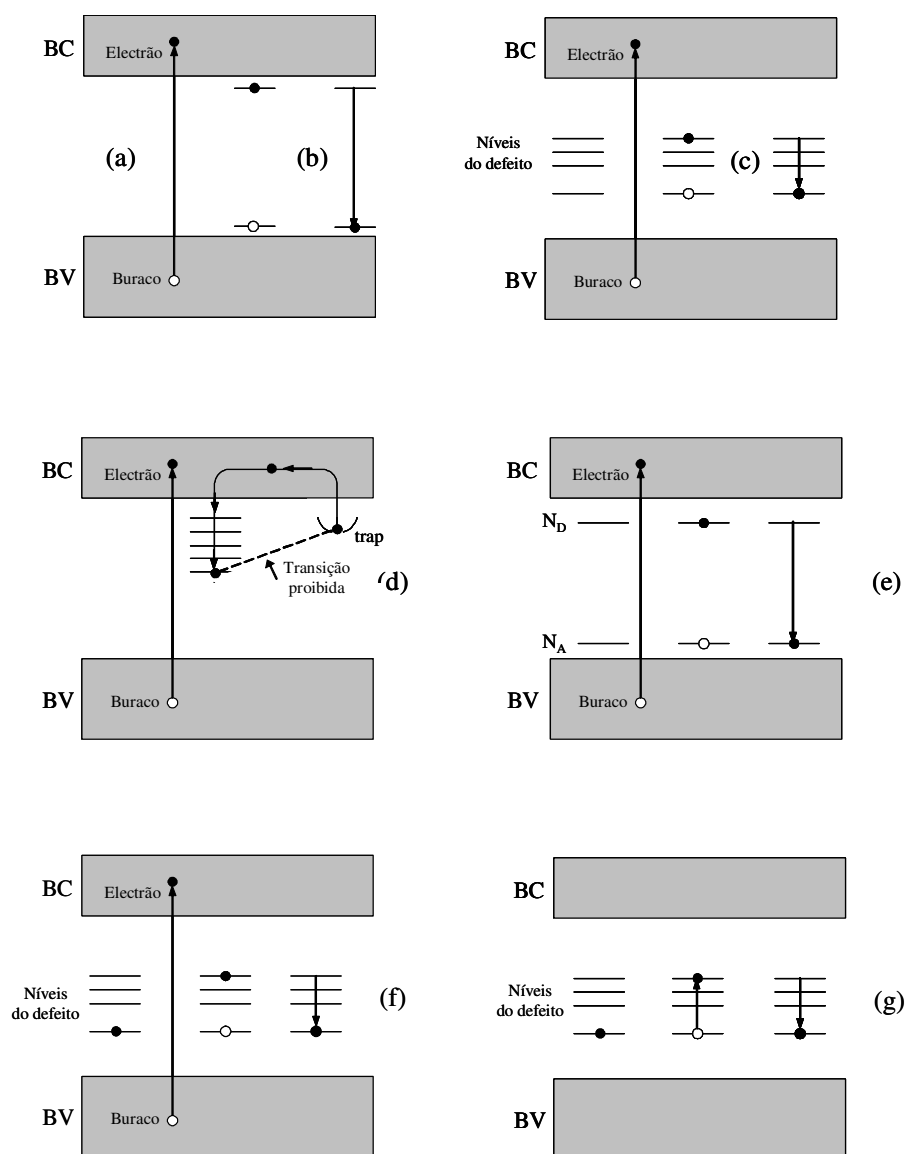


Figura 2.5 Alguns dos processos que dão origem à luminescência: a) excitónica; b) excitação livre; c) excitação ligada a defeitos; d) fosforescência; e) dador-aceitador; f) e g) defeitos profundos.

Existem, contudo, processos não-radiativos que competem com a de-excitação radiativa. Esses processos podem ocorrer entre níveis vibracionais iso-energéticos de diferentes níveis electrónicos, é o caso da *conversão interna* (figura 2.6a) e do *cruzamento*

intersistema (figura 2.6b), quando estão em causa níveis electrónicos com igual e diferente multiplicidade de spin, respectivamente.

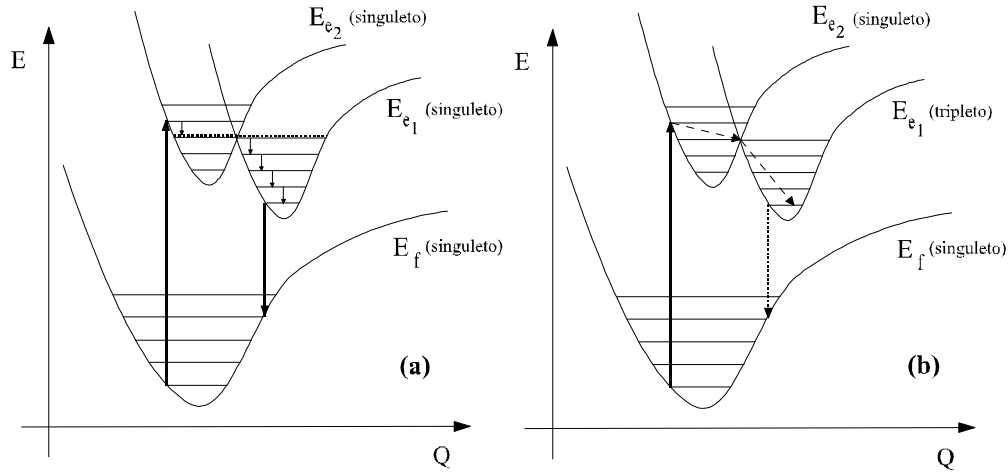


Figura 2.6 Diagrama da coordenada configuracional com as transições não-radiativas: a) conversão interna; b) cruzamento intersistema, para o caso de ocorrerem entre níveis singuleto e tripleto.

Estes processos não-radiativos podem ocorrer por:

i) **Activação térmica** - Em algumas situações, as curvas de potencial de diferentes níveis electrónicos poder-se-iam cruzar. Do ponto de vista clássico, como resultado desse cruzamento, temos a criação de uma barreira de potencial de altura E_a (*energia de activação*) entre os dois níveis, como é ilustrado pela figura 2.7. Uma subida da temperatura implica aumentar a energia dos fonões, pelo que será maior a probabilidade de se conseguir atingir a energia de activação, aumentando assim a probabilidade de ocorrerem transições não-radiativas entre os dois níveis. Este processo é conhecido por **activação térmica** e é fortemente dependente da temperatura da amostra, sendo a sua probabilidade de transição dada pela expressão [55],

$$W_{NR}(T) = W_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.11)$$

A probabilidade de transição não-radiativa aumenta com a temperatura, sendo proporcional ao factor de Boltzmann.

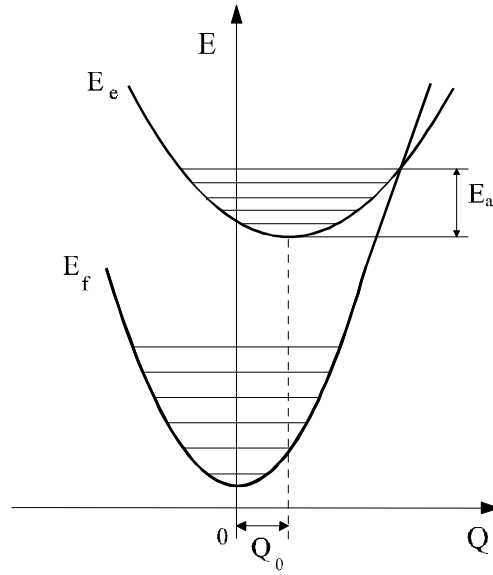


Figura 2.7 Diagrama da coordenada configuracional, ilustrando o cruzamento entre dois níveis electrónicos.

ii) **Efeito túnel** - Mesmo para temperaturas baixas, existe uma probabilidade não nula de ocupação de estados do outro lado da barreira. Este efeito é conhecido por **efeito túnel** e é pouco dependente da temperatura. Considerando este efeito, a expressão 2.11. toma agora a seguinte forma [56]:

$$W_{NR}(T) = C(kT^*)^{-\frac{1}{2}} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \cdot e^{-\frac{E_a}{kT^*}} \quad (2.12)$$

sendo ω a frequência efectiva do fonão e T^* a temperatura efectiva definida por:

$$kT^* = \frac{1}{2} \hbar\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (2.13)$$

Para além das transições não-radiativas entre diferentes níveis electrónicos, é necessário considerar as que ocorrem no mesmo nível. A **relaxação vibracional** é um processo que ocorre num nível electrónico, traduzindo-se por uma rápida de-excitação dos estados vibracionais excitados para o estado vibracional fundamental. O processo inverso,

o **povoamento térmico**, resulta da ocupação dos estados vibracionais excitados devido ao aumento da temperatura.

2.3.2.2 Características dos centros ópticos

Devido ao elevado número de centros ópticos actualmente referenciados, houve a necessidade de encontrar uma característica própria e única em cada um deles. Cada centro óptico é caracterizado por uma ou mais transições electrónicas entre níveis no interior do gap. Essas transições podem ocorrer em absorção e/ou emissão e podem ser acompanhadas por absorção e/ou emissão de vibrações (fonões) da rede, respectivamente. Outras, contudo, são puramente electrónicas, sendo designadas por *Linhas de Zero Fonões* (LZF).

Se o estado electrónico fundamental e o estado excitado do centro corresponderem a posições diferentes dos átomos, vai existir uma interacção entre os seus estados electrónicos e vibracionais [57]. Esse centro óptico é normalmente referido por *sistema vibrónico*. Assim, o espectro deste sistema será constituído por uma LZF que corresponde à transição puramente electrónica, e uma *banda vibrónica* associada às restantes transições electrónicas acopladas a um ou mais fonões do centro - a *interacção electrão-fonão*. A intensidade desta interacção é dada por uma grandeza adimensional - o **factor de Huang-Rhys** (S), cujo valor pode ser estimado experimentalmente a partir da expressão [58]

$$I_{LZF} = I_{Total} \cdot e^{-S} \quad (2.14)$$

onde I_{LZF} é a intensidade integrada da LZF e I_{Total} a intensidade total integrada da banda de emissão (ou de absorção). Assim, para interacções fortes (S grande), a LZF é fraca relativamente à banda vibrónica, acontecendo o contrário quando a interacção electrão-fonão é fraca (S pequeno) [59].

Existem, no entanto, centros que podem apresentar LZF quase idênticas⁴, dificultando desta forma a sua correcta identificação. Em suma, cada centro óptico é correctamente identificado pela sua LZF, juntamente com a respectiva banda vibrónica. Na realidade, não existem dois centros ópticos que apresentem bandas vibrónicas semelhantes.

⁴ São os casos dos centros H3 e 3H com LZFs observadas respectivamente a 502,3 nm e 502,5 nm, e do centro N3 cuja LZF a 415,2 nm é coincidente com a de um centro observado em alguns diamantes CVD [60, 61].

2.3.2.3 Detalhes experimentais

A fotoluminescência dos diamantes HPHT e CVD foram registados utilizando a montagem experimental ilustrada na figura 2.8. Nesta configuração, é possível controlar a temperatura da amostra desde os 300 K até aos 11 K.

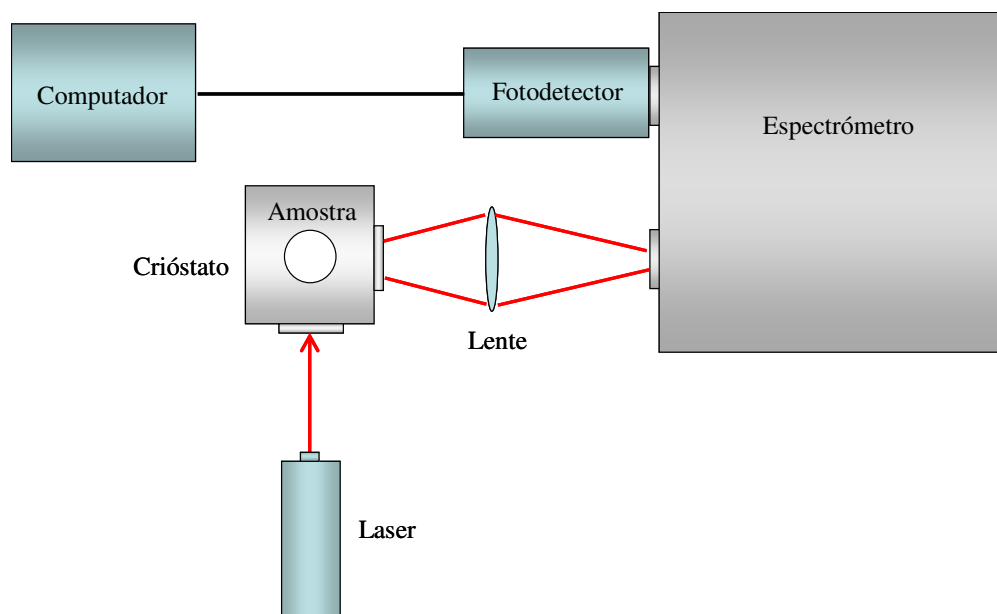


Figura 2.8 Montagem experimental utilizada nos estudos da fotoluminescência das amostras.

Como fonte de excitação, foi utilizado um laser He-Cd da Kimmon com a linha 325 nm e com uma potência máxima de cerca de 25 mW na amostra. Em algumas situações, este laser foi substituído por um de Ar^+ da Spectra Physics, modelo 2085, com a linha 361,8 nm. As amostras a estudar foram colocadas num crióstato do tipo ciclo fechado de um estágio, com arrefecimento a hélio (modelo DE202 da Air Products and Chemicals, Inc.) que permite atingir temperaturas entre os 300 K e os 10 K. O aquecimento das amostras foi feito através de uma resistência colocada na ponta do crióstato, sendo o seu valor registado por um termopar e lido por um controlador modelo 3700 da APD-E. Para o sistema de vácuo foi utilizada uma combinação de bombas rotativa e difusora, ambas da Edwards, que permitem atingir em conjunto valores de vácuo da ordem de 10^{-6} Torr. A luminescência foi recolhida e processada por um monocromador SPEX (modelo 1704, com 1 m de distância focal, montagem de Czerny-Turner, rede de difracção de 1200 estrias/mm, eficiência máxima a 500 nm, operando na região de 175 a 900 nm) em conjunto com um

fotomultiplicador da Products Research, Inc. modelo R928/0115/0381. O controlo do monocromador e o registo dos respectivos espectros foi realizada por um computador.

2.3.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A *espectroscopia por dispersão de energia* (EDS) é uma técnica que permite identificar os elementos químicos presentes no material. Este equipamento encontra-se normalmente acoplado a um sistema MEV e fundamenta-se na análise da emissão de raios-X, característica de cada elemento químico, quando a amostra é submetida a um feixe de electrões (ou fotões). Num átomo em repouso, um electrão situado numa camada próxima do núcleo é excitado para uma camada electrónica mais exterior, deixando para trás um *buraco*. Um outro electrão de uma camada exterior acaba por preencher o *buraco*, libertando o excesso de energia na forma de raios-X. Esta libertação de raios-X origina linhas espectrais que são a *assinatura* de cada elemento químico.

Esta técnica tem a vantagem de permitir obter estimativas quantitativas dos elementos químicos presentes nos filmes. Isto é conseguido, utilizando um programa específico, incluído no próprio equipamento de EDS, por comparação com os espectros de emissão conhecidos. A sua principal desvantagem é estar limitada a elementos mais pesados que o boro e para concentrações superiores a 0.1% em volume.

Neste trabalho foi utilizada esta técnica para verificar a presença do cobalto e de outros elementos no diamante CVD.

2.4 Deposição de diamante CVD

Em qualquer processo CVD, a forma como ocorre a nucleação do diamante e posterior crescimento do filme vão depender, essencialmente, do correcto ajuste dos parâmetros de deposição. Por seu lado, esse ajuste depende, entre outros factores, do tipo de substrato onde vai ser realizada a deposição.

O cobalto é um metal de transição com propriedades muito semelhantes às do níquel. De acordo com a tabela 1.1, os substratos de cobalto também apresentam grande solubilidade do carbono e, quando utilizados na deposição de diamante CVD, apresentam um enorme poder catalítico para a grafite e outras fases de carbono não diamante [63-65]. Como resultado, forma-se quase sempre uma camada de grafite na superfície do substrato,

comprometendo a boa adesão do filme. Como consequência, observa-se quase sempre a auto-delaminação do filme, logo após a sua deposição e, por vezes, durante o seu crescimento [66]. Por outro lado, a formação de grafite é fundamental nestes substratos, pois é sobre ela que vai ocorrer a nucleação e o crescimento do filme. Assim, para se conseguir uma boa nucleação e um crescimento constante dos filmes, é fundamental conhecer a forma como controlar tanto a solubilidade do carbono como a formação da grafite nestes substratos.

Os parâmetros que mais podem influenciar o processo de deposição são a razão entre os caudais do hidrogénio e do gás que contém o carbono, e a temperatura do substrato. Estes, por seu lado, dependem sobretudo da configuração do reactor utilizado e do próprio processo de deposição. No caso particular do processo MPCVD, utilizado neste trabalho, a temperatura do substrato pode ser controlada pela potência das micro-ondas e pela distância do plasma ao substrato. A concentração dos diversos gases na câmara de deposição pode ser ajustada pela razão dos caudais H_2/CH_4 .

Apesar de estes pré-tratamentos serem usuais e bastante eficazes em muitas aplicações, não podiam ser aplicadas neste trabalho. Estes procedimentos iriam reduzir, de forma acentuada, ou até eliminar, a quantidade de cobalto *não-ligado* da superfície do substrato. Desta forma, evitar-se-ia que o cobalto pudesse passar para o filme e para o plasma durante o processo de deposição, reduzindo-se as possibilidades de se conseguir introduzir o cobalto no filme, durante a sua deposição. Assim, optámos por não realizar qualquer tipo de pré-tratamento, inibidor do cobalto, nos substratos utilizados em todas as tentativas de crescimento dos filmes.

2.4.1 Detalhes experimentais

Para a deposição dos filmes de diamante CVD, foram preparados substratos de cobalto com cerca de 5x5x1 mm, a partir do corte de uma placa de cobalto de elevada pureza (99.9%), com cerca de 25x25x1 mm. Apesar de o cobalto não reagir com o azoto, mas apenas com o oxigénio, quando aquecido, originando os respectivos óxidos, optou-se por realizar a preparação dos substratos imediatamente antes de cada deposição. Desta forma, garantimos que as primeiras camadas de átomos de cobalto na superfície do substrato se encontram relativamente livres de quaisquer ligações a outros elementos químicos. Apesar de termos optado por não realizar qualquer pré-tratamento neutralizador

do cobalto, foi necessário realizar uma série de polimentos mecânicos antes do início da deposição dos filmes. Esses polimentos são habitualmente efectuados com pasta e pó de diamante de vários tamanhos de grão. Apesar de este procedimento não ser indispensável, é, contudo, vantajoso, pois aumenta a densidade de nucleação na superfície do substrato [67], fomentando desta forma o crescimento do filme.

Os substratos foram sujeitos ao seguinte pré-tratamento:

- 1) Sequência de polimentos com lixa de SiC de grão 600, 1200 e 2400;
- 2) Polimento com pasta de diamante de 3 μm e limpeza ultra-sónica em acetona;
- 3) Imediatamente antes da deposição, um último polimento com pó de diamante de 3 μm e limpeza ultra-sónica em acetona.

Todas as tentativas de nucleação e crescimento dos filmes foram realizadas no reactor MPCVD da ASTeX, modelo PDS 18 (ilustrado na figura 2.9), e cujo princípio de funcionamento foi já descrito no capítulo 1.

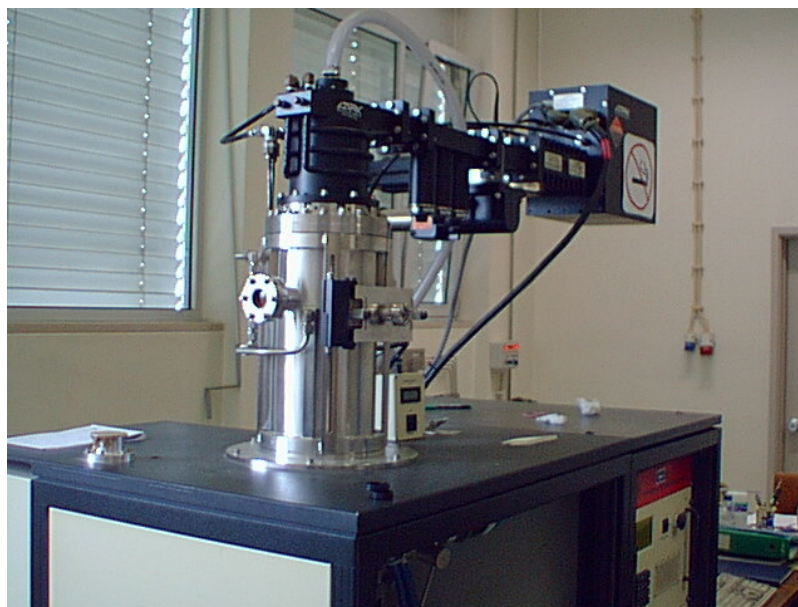


Figura 2.9 Reactor MPCVD utilizado na deposição dos filmes de diamante em substratos de cobalto de elevada pureza.

2.4.1.1 Os processos *subida* e *descida*

A deposição dos filmes no reactor MPCVD tem início com o processo vulgarmente designado de *subida*. Após a colocação do substrato na câmara de deposição, o processo começa com a preparação das condições necessárias para a deposição de diamante. Os passos mais usuais do processo *subida* são:

- 1) Evacuação da câmara de deposição a uma pressão inferior a 1 Torr;
- 2) Introdução de H_2 com um caudal inicial de 50 sccm e uma pressão de 15 Torr;
- 3) Início do plasma de micro-ondas com uma potência inicial de 500 W;
- 4) Ajuste da potência reflectida para valores inferiores a 8 W;
- 5) Aumento da potência das micro-ondas em intervalos de 100-200 W, assim como da pressão do gás e do caudal do H_2 ;
- 6) Repetição dos passos 4) e 5) até se atingirem os respectivos valores pretendidos;
- 7) Introdução de CH_4 com um caudal ligeiramente superior ao que será introduzido durante a deposição do diamante;
- 8) Manter o passo 7), por alguns minutos, para aumentar a nucleação do diamante na superfície do substrato.

Após o processo *subida*, o caudal do metano é ajustado para o valor de crescimento que se pretende, e o sistema permanece nestas condições durante o tempo em que decorre a deposição do filme. No final, o caudal do CH_4 é desligado e dá-se início ao processo inverso – o processo *descida*. A potência das micro-ondas é então reduzida gradualmente em intervalos de 100-200W/min, assim como a pressão e caudal do H_2 . A duração deste processo é, normalmente, de 15 minutos.

2.4.1.2 Limpeza das amostras

Como o cobalto é um forte catalizador para a formação de grafite, é de esperar que os filmes obtidos pelo processo MPCVD apresentem uma camada de grafite, e até carbono amorfo, na superfície de contacto com o substrato. Para que seja possível estudar a respectiva absorção no IV, é necessário remover esta camada de carbono não-diamante da superfície inferior dos filmes. Para tal, antes da análise FTIR, os filmes foram aquecidos,

durante cerca de 60 min., numa solução composta por HSO_4 e KNO_3 . Em seguida, foram outra vez aquecidos durante 60 min., mas numa solução de HSO_4 , para remoção de quaisquer vestígios de KNO_3 . Finalmente, os filmes foram limpos através de ultra-sons, primeiro em acetona e depois em água destilada.

Referências

- [1] A. van der Drift, Philips Res. Rep. 22 (1967) 267.
- [2] A. J. Dammers, S. Radelaar, Proc. Europhys. Conf. On Comp. Phys. Sept. 1990 (1991), to be published.
- [3] J. M. Garcia-Ruiz, personal communication.
- [4] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Selected Powder Diffraction Data for Minerals: Data Book, 1st ed., Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1974) pp. 91, 190, 610, 804.
- [5] H. Windischmann, G. F. Epps, J. Appl. Phys. 68 (1990) 5665.
- [6] F. G. Celii, J. E. Butler, Ann. Rev. Phys. Chem. 42 (1991) 643.
- [7] P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, Diamond and Related Materials 1 (1992) 422.
- [8] D. S. Knight, W. B. White, J. Mater. Res. 4 (1985) 385.
- [9] W. A. Yarbrough, R. Messier, Science 247 (1990) 688.
- [10] L. H. Robins, E. N. Farabaugh, A. Feldman, J. Mater. Res. 5 (1990) 2456.
- [11] I. P. Hayward, K. J. Baldwin, D. M. Hunter, D. N. Batchelder, G. D. Pitt, Diamond Relat. Mater. 4 (1995) 617.
- [12] S. A. Solin, A. K. Ramdas, Phys. Rev. B 19 (1970) 1688.
- [13] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, Phys. Rev. B 41 (1990) 3738.
- [14] W. Zhu, C. A. Randall, A. R. Badzian, R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2315.
- [15] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1783.
- [16] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, Diamond Relat. Mater. 3 (1994) 438.
- [17] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- [18] R. B. Wright, R. Varma, D. M. Gruen, J. Nuc. Mater. 63 (1976) 415.
- [19] T. J. Dines, D. Tither, A. Dehbi, A. Matthews, Carbon 29 (1991) 225.
- [20] R. O. Dillon, J. A. Woollam, V. Katkanant, Phys. Rev. B 29 (1984) 3482.
- [21] N. Wada, P. J. Gaczi, S. A. Solin, J. Non-Cryst. Solids 35/36 (1980) 543.
- [22] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 589.
- [23] R. M. Chrenko, J. Appl. Phys. 63 (1988) 5873.

- [24] P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, *Diamond and Related Materials* 1 (1992) 422.
- [25] E. Gheeraert, A. Deneuve, A. M. Bonnet, L. Abello, *Diamond and Related Materials* 1 (1992) 525.
- [26] C. D. O. Pickard, T. J. Davis, W. N. Wang, J. W. Steeds, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 238.
- [27] Y. M. Gupta, P. D. Horn, C. S. Yoo, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 33.
- [28] H. Windischmann, G. F. Epps, *Diamond and Related Materials* 1 (1992) 656.
- [29] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koidl, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1817.
- [30] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2608.
- [31] J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 779.
- [32] J. Wagner, C. Wild, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1284.
- [33] C. D. Clark, C. B. Dickerson, *J. Phys. D* 4 (1992) 869.
- [34] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koidl, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1817.
- [35] C. D. Clark, C. B. Dickerson, *J. Phys. D* 4 (1992) 869.
- [36] S. M. Leeds, T. J. Davis, P. W. May, C. D. O. Pickard, M. N. R. Ashfold, *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 233.
- [37] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 589.
- [38] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, *Phys. Rev. B* 38 (8) (1988) 4067.
- [39] C. D. Clark, A. T. Collin, G. S. Woods, in: *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Ed. J. E. Field, Academic Press, London (1992) pp. 35.
- [40] Y. V. Babich, B. N. Feigelson, A. P. Yelissev, *Diamond and Related Mater.* 13(10) (2004) 1802.
- [41] D. Fisher, S. C. Lawson, *Diamond and Related Mater.* 7(2-5) (1998) 299.
- [42] I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher, S. C. Lawson, *Diamond and Related Mater.* 6 (11) (1997) 1643.
- [43] I. Kiflawi, H. Kanda, A. Mainwood, *Diamond and Related Mater.* 7 (2-5) (1998) 327.
- [44] V. A. Nadolinny, A. P. Yelissev, J. M. Baker, D. J. Twitchen, M. E. Newton, B. N. Feigelson, O. P. Yuryeva, *Diamond and Related Mater.* 9 (3-6) (2000) 883.
- [45] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Solid State Commun.* 113 (10) (2000) 577.
- [46] N. Casanova, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, *Diamond and Related Mater.* 11(3-6) (2002) 328.

- [47] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, M. Nesladek, *Diamond and Related Mater.* 9(3-6) (2000) 948.
- [48] E. Gheeraert, N. Casanova, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Diamond and Related Mater.* 10(3-7) (2001) 444.
- [49] E. Gheeraert, N. Casanova, T. A., A. Deneuve, E. Bustarret, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, *Diamond and Related Mater.* 11 (2002) 289.
- [50] E. Gheeraert, A. Deneuve, J. Mambou, *Diamond and Related Mater.* 7(10) (1998) 1509.
- [51] C. Piccirillo, G. Davies, A. Mainwood, C. M. Penchina, *Diamond and Related Mater.* 11(3-6) (2002) 338.
- [52] C. Piccirillo, G. Davies, A. Mainwood, C. M. Penchina, *Physica B* 308-310 (2001) 581.
- [53] J. Chevallier, A. Lusson, B. Theys, A. Deneuve, G. E., *Diamond and Related Mater.* 8(2-5) (1999) 278.
- [54] J. Chevallier, A. Lusson, D. Ballutaud, B. Theys, F. Jomard, A. Deneuve, M. Bernard, E. Gheeraert, E. Bustarret, *Diamond and Related Mater.* 10(3-7) (2001) 399.
- [55] G. Davies, *Phys. Chem. Carbon* 13 (1977) 1.
- [56] N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc., A* 167 (1938) 384.
- [57] C. D. Clark, A. T. Collin, G. S. Woods, in: *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Ed. J. E. Field, Academic Press, London (1992) pp. 35.
- [58] K. F. Freed e J. Jortner, *Chem. Phys.*, 52 (1970) 6272-6291.
- [59] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.*, 42 (1979) 1605.
- [60] R. K. Watts, "Point Defects in Crystals"
- [61] J. E. Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, edited by J. E. Field (Academic London 1992).
- [62] R. Haubner, A. Lindlbauer, B. Lux, *Diamond and Related Materials* 2 (1993) 1505
- [63] R. Haubner, S. Kubelka, B. Lux, M. Griesser, M. Grasserbauer, *Journal de Physique C5* (1995) 753.
- [64] H. Matsubara, J. Kihara, *Science, Technology of New Diamond*, KTK Scientific Publishers, Tokyo (1990) S. Saito, O. Fukunaga, M. Yoshikawa Eds., pp. 89-93.
- [65] T. H. Huang, C. T. Kuo, C. S. Chang, C. T. Kao, H. Y. Wen, *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 594.
- [66] M. A. Neto, Qi Hua Fan, E. Pereira, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 316.
- [67] K. Miotsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1557.

Capítulo 3

TEORIA AB-INITIO PARA MODELAÇÃO DE DEFEITOS EM CRISTAIS

3.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados alguns aspectos da teoria utilizada para modelar defeitos em semicondutores. Será apresentada a teoria dos funcionais da densidade (TFD), que serve de base a diversos códigos *ab-initio* e discutida a sua validade no contexto das aproximações consideradas. O código AIMPRO, usado nos cálculos deste trabalho, é apresentado no final do capítulo.

3.2 Equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos

A determinação da energia e estrutura electrónica de um sistema de núcleos e electrões agrupados em moléculas, sólidos ou nanoestruturas, envolve a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo. Para um sistema não relativista e estacionário, constituído por electrões e núcleos, a equação de Schrödinger é escrita como:

$$\hat{H} \Psi = E_T \Psi \quad (3.1)$$

onde E_T e Ψ representam, respectivamente, a energia total e a função de onda do sistema. O operador hamiltoniano \hat{H} , contém os termos de energia cinética e potencial,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (3.2)$$

onde n e e referem os núcleos e os electrões, respectivamente.

Em unidades atómicas, o hamiltoniano total do sistema é dado por,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^K \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,n'=1 \\ n \neq n'}}^K \frac{Z_n Z_{n'}}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|}, \quad (3.3)$$

onde M_n , Z_n e \mathbf{R}_n são, respectivamente, a massa, carga e posição do núcleo n , e \mathbf{r}_i a posição do electrão i . Na equação 3.3, os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos electrões e dos núcleos. O terceiro é a repulsão de Coulomb entre os electrões, sendo o quarto termo a atracção de Coulomb entre os electrões e os núcleos. Finalmente, o último termo contém a repulsão de Coulomb entre os vários núcleos.

A função de onda total Ψ deste sistema é função não apenas das coordenadas espaciais dos seus N electrões e K núcleos, \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_n , respectivamente, mas também das coordenadas de spin dos electrões, s_i ,

$$\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) \quad (3.4)$$

Como resultado, a equação de Schrödinger (eq. 3.1) envolve muitos graus de liberdade acoplados sendo numérica e analiticamente impossível obter a sua solução. É possível apenas resolvê-la analiticamente para um conjunto muito limitado de sistemas atómicos (no caso do átomo de hidrogénio e de átomos hidrogenóides [1]). Assim, a resolução da equação de Schrödinger tem forçosamente que ser realizada com base em algumas aproximações.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer separa os graus de liberdade relacionados com o movimento dos núcleos com o dos electrões. De facto, a massa M dos núcleos excede em ~2000 vezes a dos electrões, pelo que, podemos assumir que estes se adaptam quase instantaneamente às posições dos núcleos. Por outras palavras, a função de onda electrónica adapta-se adiabaticamente ao movimento nuclear, pelo que esta aproximação é também conhecida por *aproximação adiabática* [2]. Por outro lado, os núcleos não podem seguir o movimento dos electrões e interagem só via um potencial electrónico adiabático. Matematicamente, corresponde a separar as coordenadas dos electrões e das coordenadas dos núcleos. A função de onda total do sistema pode nesta aproximação ser escrita como

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

em que $\psi_{\mathbf{R}}$ e χ são, respectivamente, as funções de onda electrónica e nuclear. Esta função de onda inserida na equação de Schrödinger (eq. 3.1), resulta em duas equações separadas para os electrões e para os núcleos

$$\hat{H}_e \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = [\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n}] \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

$$\hat{H}_n \chi(\mathbf{R}) = [\hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + E_e(\mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) = E_n \chi(\mathbf{R}) \quad (3.7)$$

A equação de Schrödinger para os núcleos (eq. 3.7), mostra que estes movem-se num potencial eficaz

$$\hat{V}_{ef}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{n,n'=1; n \neq n'}^K \frac{Z_n Z_{n'}}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + E_e(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

que depende do estado electrónico.

A equação de Schrödinger para os electrões (eq. 3.6) é ainda insolúvel, excepto para átomos hidrogenóides, pelo que é necessário outras aproximações guiadas pela intuição física.

3.4 Aproximação do campo médio

A dificuldade matemática da equação de Schrödinger para os electrões (eq. 3.6), prende-se com o termo de repulsão entre os electrões, \hat{V}_{e-e} , que acopla as coordenadas de todos os electrões. Hartree removeu esta dificuldade ao substituir a repulsão entre o electrão i e todos os outros, por um potencial eficaz médio $\hat{V}_{ef}(\mathbf{r})$ - *aproximação do campo médio* ou *teoria de Hartree*. Desta forma, a equação 3.6 torna-se não acoplada, o que permite soluções do tipo

$$\psi_R(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_3)\dots\phi(\mathbf{r}_N) \quad (3.9)$$

sendo $\phi(\mathbf{r}_i)$, $i=1,2,\dots,N$, funções de onda de partícula única. Podemos assim substituir a equação de Schrödinger para os electrões (eq. 3.6) por N equações de partícula única, as *equações de Hartree*:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}_H(\mathbf{r}_i) - \sum_{n=1}^K \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right] \phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad , i=1, 2, \dots, N \quad (3.10)$$

em que

$$\hat{V}_H(\mathbf{r}_i) = \int \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{|\phi(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 \mathbf{r}_j \quad (3.11)$$

O potencial médio de Hartree, que representa a interacção do electrão i com todos os outros, e

$$\sum_{j=1, j \neq i}^N |\phi(\mathbf{r}_j)|^2 = n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.12)$$

a densidade electrónica de todos os electrões, excepto o electrão i . A soma dos valores próprios ε_i é a energia total electrónica

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = E_e(\mathbf{R}) \quad (3.13)$$

Para se resolverem estas N equações, é necessário utilizar funções de onda aproximadas para os electrões, $\phi^{(1)}(\mathbf{r}_i)$. Estas funções quando inseridas nas equações de Hartree, produzem um novo conjunto de funções $\phi^{(2)}(\mathbf{r}_i)$. Utilizando agora estas funções como orbitais de partida, obtemos um outro conjunto de funções $\phi^{(3)}(\mathbf{r}_i)$. Este processo repete-se até que o conjunto de funções final seja igual ao conjunto inicial, ou seja $\phi^{(K)}(\mathbf{r}_i) = \phi^{(K-1)}(\mathbf{r}_i)$. Este é o *método auto-consistente* e o resultado, energia total e a função de onda, depende fortemente das funções iniciais $\phi^{(1)}(\mathbf{r}_i)$.

Contudo, o método de Hartree não considera as interacções de troca provenientes da anti-simetria das funções de onda. De facto, as funções de onda utilizadas para obter as soluções das equações de Hartree, não são anti-simétricas. No entanto a anti-simetria é uma propriedade fundamental que a função de onda deve obedecer de forma a descrever corretamente o sistema de partículas de fermiões.

3.5 Teoria de Hartree-Fock

A Teoria de Hartree-Fock (THF) [3-5] usa o princípio variacional para que a função de onda de muitos electrões Ψ possa ser escrita como uma combinação linear de produtos de funções de onda de um electrão. Além disso, de acordo com o *princípio de exclusão de Pauli*, a função de onda total do sistema deve ser anti-simétrica relativamente à troca de pares de electrões. Isto pode ser conseguido escrevendo Ψ na forma de um determinante de Slater [6]:

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.14)$$

onde \mathbf{x}_i inclui as coordenadas espacial e de spin do electrão i e ψ_i a respectiva função de onda ortonormada.

Usando o princípio variacional, podem ser encontradas as funções ψ_i para Ψ_{HF} . Usando Ψ_{HF} como solução da equação 3.6, obtém-se o valor espectável para a energia total do sistema,

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.15)$$

onde

$$H_i = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.16)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\mathbf{x}) \psi_i^*(\mathbf{x}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{x}') \psi_j^*(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \quad (3.17)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i(\mathbf{x}) \psi_j^*(\mathbf{x}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{x}') \psi_j^*(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \quad (3.18)$$

J_{ij} e K_{ij} são respectivamente os integrais de *Coulomb* e de *troca* com $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$. Para $i = j$ temos $J_{ij} = K_{ij}$, pelo que, o segundo termo da equação 3.15 contém um termo de repulsão electrão-electrão, mais um termo de troca, representando os efeitos da correlação de spin.

Pode-se minimizar a equação 3.15, sujeita às condições de normalização $\langle \psi_i(\mathbf{x}) | \psi_j(\mathbf{x}) \rangle = \delta_{ij}$, obtendo-se as *equações de Hartree-Fock* [7, 8]

$$\hat{F} \psi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{x}) \quad (3.19)$$

sendo \hat{F} conhecido por *operador de Fock* e definido como

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{j} - \hat{k} \quad (3.20)$$

em que \hat{h} é o hamiltoniano de um electrão no campo produzido pelos núcleos, enquanto que os operadores \hat{j} e \hat{k} são definidos para uma função arbitrária $f(\mathbf{x})$, como

$$\hat{j}(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) = \sum_{l=1}^N \int \psi_l^*(\mathbf{x}') \psi_l(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x}' \quad (3.21)$$

$$\hat{k}(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) = \sum_{l=1}^N \int \psi_l^*(\mathbf{x}') f(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_l(\mathbf{x}) d\mathbf{x}' \quad (3.22)$$

Multiplicando por ψ_i^* e integrando a equação 3.19, obtêm-se os elementos da diagonal,

$$\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{ii} = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (j_{ij} - k_{ij}) \quad (3.23)$$

Comparando esta equação com a 3.15, a energia total do sistema é dada por

$$H_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (j_{ij} - k_{ij}) \quad (3.24)$$

Na implementação computacional da THF, é habitual expandir as funções de onda electrónicas ψ numa combinação linear de orbitais atómicas ϕ , ou seja

$$\psi_j(\mathbf{x}) = \sum_i^M c_{ij} \phi_i(\mathbf{x}) \quad (3.25)$$

As equações de HF (eq. 3.19) pode ser escrita na forma matricial, obtendo-se a equação generalizada dos valores próprios conhecida como *equação de Roothan* [9],

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{c}_j = \varepsilon_j \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c}_j \quad (3.26)$$

onde \mathbf{S} é a matriz de sobreposição $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ de dimensão $M \times M$ e \mathbf{F} a matriz de Fock.

Esta equação, que engloba o potencial de Hartree e o termo de troca, é resolvida como as equações de Hartree, usando o método auto-consistente.

Contudo, neste método as funções de onda dos electrões não incluem a correlação electrónica, ou seja, não apresentam uma dependência funcional em $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Isto origina, por exemplo, uma densidade de estados nula na energia de Fermi para o caso do gás homogéneo de electrões. Este problema pode ser resolvido, exprimindo Ψ como uma combinação linear de determinantes de Slater – método da interacção das configurações (CI - *Configuration Interaction*) [10, 11]. No entanto, este método cria problemas a nível computacional, visto que o número de determinantes aumenta rapidamente com o tamanho do sistema. Além disso, mesmo a determinação dos elementos de matriz J_{ij} e K_{ij} é bastante exigente do ponto de vista de tempo de CPU. De facto, mesmo com o recurso aos actuais supercomputadores, só é possível estudar sistemas com algumas dezenas de átomos [12, 13].

3.6 Teoria do funcional da densidade

3.6.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A aplicação da teoria de Hartree-Fock, que não inclui a correlação electrónica, é computacionalmente proibitiva em sistemas contendo muitos átomos. Actualmente, a maioria dos estudos sobre estrutura electrónica de sólidos usa a *teoria do funcional da densidade* TFD (DFT, de *Density-Functional Theory*), que é bastante menos exigente do ponto de vista computacional e com a vantagem de considerar a troca e a correlação electrónica. Esta teoria foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn (HK) [14], e por Kohn e Sham (KS) [15, 16].

De acordo com a TFD, a energia total do sistema E é um funcional da densidade de carga electrónica $n(\mathbf{r})$, ou seja $E \equiv E[n]$, em vez de ser um funcional da função de onda de todos os electrões, como acontece na THF.

A TFD tem por base dois teoremas, válidos para o estado fundamental de um sistema de muitos electrões [14]:

1º Teorema - O potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$, que inclui as interacções dos electrões com os núcleos, é um funcional único da densidade electrónica $n(\mathbf{r})$, a par de uma constante aditiva [17].

Este teorema legitima o uso da densidade electrónica $n(\mathbf{r})$ como entidade fundamental. Define que a energia total e todas as propriedades electrónicas do estado fundamental são unicamente determinadas por $n(\mathbf{r})$.

2º Teorema – Para qualquer densidade de carga $n(\mathbf{r})$, a energia total do estado fundamental

$$\begin{aligned} E[n] &= F[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\geq E[n_0] \end{aligned} \quad (3.27)$$

em que de v_{ext} é o potencial externo sobre os electrões criado pelos núcleos e $F[n]$ é um funcional universal da densidade electrónica independente de v_{ext} e representa a

energia cinética e a energia de interacção dos electrões (troca e correlação). n_0 é a densidade electrónica exacta do estado fundamental.

Porém o funcional universal $F[n]$ não é conhecido. Uma aproximação muito bem sucedida foi proposta por Kohn e Sham, que se passa a descrever.

3.6.2 As equações de Kohn-Sham

Se for definido um conjunto ortonormado de funções orbitais e de spin $\psi_i(\mathbf{r}, s)$, tal que a densidade de carga $n(\mathbf{r})$ é dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (3.28)$$

a energia total para o sistema de muitos electrões, como um funcional da densidade de carga, pode ser reescrito como:

$$E[n] = T_e[\psi_i] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.29)$$

em que a energia cinética electrónica

$$T_e[\psi_i] = -\frac{1}{2} \sum_{i,s} \int \psi_i^*(\mathbf{r}, s) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}, s) d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

o potencial externo sobre os electrões criado pelos núcleos

$$V_{ext}[n] = -\int n(\mathbf{r}) \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

a energia de Hartree

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.32)$$

e o funcional de troca-correlação $E_{xc}[n]$, que engloba todos os efeitos de muitos corpos de troca e correlação.

Minimizando a energia total em relação à densidade de carga, obtêm-se as N equações de Kohn-Sham [15]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}, \rho) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}, \rho) \quad (3.33)$$

em que o potencial efectivo

$$V_{KS}(\mathbf{r}, \rho) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}, \rho) \quad (3.34)$$

e o potencial de troca-correlação

$$V_{xc}(r, \rho) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (3.35)$$

As equações de Kohn-Sham, equações 3.33, conjuntamente com a equação 3.28, são resolvidas pelo método auto-consistente como as equações de Hartree.

3.6.3 O funcional de troca-correlação

Sendo desconhecida a forma exacta do funcional de troca-correlação $E_{xc}[n]$, foram adoptadas algumas aproximações. A *aproximação local da densidade* (LDA) de Local Density Approximation) [15], usada neste trabalho, assume que a densidade de carga electrónica do sistema corresponde à do gás homogéneo de electrões.

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)] n(r) d^3 r \quad (3.36)$$

onde $\varepsilon_{xc}[n]$ é a energia de troca-correlação por electrão. Kohn e Sham assumiram que $\varepsilon_{xc}[n]$ é “razoavelmente” aproximado como um funcional local da densidade de um gás homogéneo de electrões. Para sistemas onde a densidade electrónica não varia rapidamente (caso dos sistemas metálicos), pode-se considerar, sem grande margem de erro, a analogia a um gás homogéneo de electrões, onde a aplicação de um funcional local da densidade produz valores bastante próximos da solução exacta. Também para semicondutores esta aproximação revelou-se muito fiável.

Em LDA separam-se os termos de troca $E_x[n(\mathbf{r})]$, que no caso do gás homogéneo é obtido facilmente, e o termo de correlação E_c , fazendo

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (3.37)$$

Os efeitos de troca são normalmente incluídos num termo que tem por base o gás homogéneo de electrões [18],

$$\varepsilon_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \times n^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (3.38)$$

Para sistemas que apresentam polarização de spin, podemos generalizar o formalismo para electrões com *spin-up* e *spin-down*, com densidades designadas respectivamente por n_\uparrow e n_\downarrow , e que entram como duas densidades independentes na energia de troca-correlação [19]. Nesta aproximação local da densidade, agora designada por *aproximação local da densidade de spin* ou *local spin density approximation* (LSDA), a energia de troca-correlação é dada por [20, 21]

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3 r \quad (3.39)$$

O funcional de troca, toma agora a forma [20]

$$\varepsilon_x[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \times (n_\uparrow^{4/3}(\mathbf{r}) + n_\downarrow^{4/3}(\mathbf{r})) \quad (3.40)$$

Quanto ao termo de correlação, este é bastante mais complexo, dado que vai depender da densidade electrónica - para valores elevados e baixos de $n(\mathbf{r})$ é possível ter várias expressões para E_c [21-23].

Existem várias formas desenvolvidas para o funcional E_{xc} , nomeadamente o de Perdew e Zunger [21], Vosko e al. (VWN) [24] e Perdew e Yang (PW) [25]. Também foram desenvolvidos métodos que utilizam expansões de primeira ordem de E_{xc} na densidade $n(\mathbf{r})$ – a *aproximação do gradiente generalizado* (*generalised gradient approximation* (GGA)) [26-28] que inclui termos que dependem de ∇n .

3.7 Pseudopotenciais

A ideia que deu origem ao conceito de *pseudopotencial* fundamenta-se no facto de as ligações químicas entre os átomos envolverem predominantemente os electrões de valência. Neste contexto, a participação dos electrões próximos do núcleo - também conhecidos de *electrões do cerne* - na ligação química é praticamente nula. Além disso, como as funções de onda dos electrões do cerne oscilam fortemente próximas do núcleo, o número de funções de base necessárias para ajustar correctamente todos os estados, torna-se proibitivamente elevado. Sendo assim, é desejável remover os electrões do cerne dos cálculos da estrutura electrónica, tornando o problema computacionalmente mais simples.

Para tal, a influência dos electrões do cerne nos electrões de valência é considerada através de um potencial efectivo – pseudopotencial. Este pseudopotencial é um potencial efectivo para os electrões de valência – substitui o potencial coulombiano por um suave, originando uma pseudofunção de onda, que longe do núcleo atómico é igual à correcta, mas sem as oscilações bruscas perto do núcleo.

Os pseudopotenciais são criados de modo a produzir os mesmos valores próprios correspondentes à função de onda dos electrões de valência. A construção de pseudopotenciais tem por base os potenciais e as funções de onda radiais dos respectivos átomos livres. De acordo com a teoria TFD, isto é realizado resolvendo, de forma auto-consistente, a equação radial de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n; r] \right] rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (3.41)$$

sendo $V[n(\mathbf{r})]$ o potencial auto-consistente para um electrão, dado por

$$V[n(r)] = \frac{-Z}{r} + V_H[n(r)] + V_{xc}^{LDA}[n(r)] \quad (3.42)$$

sendo $n(\mathbf{r})$ a soma das densidades electrónicas para as funções de onda radiais $R_{nl}(\mathbf{r})$, $V_H[n(\mathbf{r})]$ o potencial de Hartree e $V_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ o potencial de troca-correlação na aproximação LDA.

Os procedimentos padrão para a construção de pseudopotenciais são:

- i) as pseudofunções de onda de valência, geradas pelo pseudopotencial, não podem conter nós. Esta condição resulta da necessidade de construir pseudofunções de onda *suaves* sem os inconvenientes associados aos nós;
- ii) a pseudofunção de onda atômica radial normalizada (PP), com momento angular l , é igual à função de onda radial normalizada de todos os electrões (AE), acima de um raio de corte r_c , ou converge rapidamente para esse valor

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_c \quad (3.43)$$

- iii) a carga no interior de uma esfera de raio r_c deve ser igual para as duas funções de onda

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.44)$$

- iv) os valores próprios do potencial de todos os electrões e do pseudopotencial devem ser iguais

$$\mathcal{E}_i^{PP} = \mathcal{E}_i^{AE} \quad (3.45)$$

Um pseudopotencial que verifique as condições anteriores é designado de pseudopotencial de norma conservativa [29]. O código computacional AIMPRO usa os pseudopotenciais de Troullier-Martins (TM) [30] e de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) [31].

Os pseudopotenciais ao evitarem a inclusão dos electrões do cerne tornam o problema de encontrar a estrutura electrónica computacionalmente mais simples e permitem tratar sistemas com maior número de átomos.

3.8 O código AIMPRO

O código AIMPRO (Ab-Initio Modelling PROgram), utilizado em todos os cálculos deste trabalho, utiliza a TFD com pseudopotenciais, e em que são usadas supercélulas, para resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitas partículas.

3.8.1 O método da supercélula

A supercélula simula o cristal infinito a partir de um volume contendo um número finito de átomos, que se repetem no espaço e ao qual se impõe condições fronteira periódicas. Para um defeito modelado numa supercélula, a sua posição na célula não é importante devido à periodicidade. No entanto, imagens do defeito aparecem em cada supercélula que é repetida, pelo que a interacção do defeito com as suas imagens é um problema a ter em consideração. Para minimizar este efeito, a supercélula deve ser suficientemente grande para reduzir o acoplamento defeito-imagem. No caso da modelação de defeitos com níveis superficiais, as funções de onda dos estados dadores ou aceitadores são bastante deslocalizadas – estão espalhadas sobre uma grande região da supercélula. Para este caso, a interacção defeito-imagem é particularmente importante.

3.8.2 Amostragem da zona de Brillouin

No formalismo da supercélula, para se poder calcular quantidades físicas como a energia total do sistema e a densidade de carga, é necessário efectuar uma integração na zona de Brillouin (BZ), pelo que as funções de onda devem ser expandidas no espaço recíproco. Isto é conseguido pelo AIMPRO através de transformadas de Fourier [32]. Seja pois $f(\mathbf{k})$ a função para integração na BZ e o esquema desenvolvido por Monkhorst e Pack (MP) [33, 34] para gerar os pontos \mathbf{k} especiais. A integração de f sobre a BZ de volume $(2\pi)^3/\Omega$, onde Ω é o volume da célula unitária, produz o valor médio \bar{f}

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \approx \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(\mathbf{k}_n) \quad (3.46)$$

onde f é calculada sobre uma grelha $I \times J \times K$ de pontos do espaço recíproco, sendo os seus valores dados por

$$\mathbf{k}(i, j, k) = \frac{2i - I - 1}{2I} \mathbf{g}_1 + \frac{2j - J - 1}{2J} \mathbf{g}_2 + \frac{2k - K - 1}{2K} \mathbf{g}_3 \quad (3.47)$$

com I, J e K inteiros ≥ 1 e $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ os vectores de base do espaço recíproco. Quando $I = J = K$ as grelhas são referidas por MP- I^3 .

Quando uma supercélula apresenta elevada simetria, alguns pontos \mathbf{k} são equivalentes. Podemos eliminar os pontos \mathbf{k} redundantes, pesando os restantes pontos com factores ω_n . A equação 3.49 toma agora a forma

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \approx \frac{\sum_n \omega_n f(\mathbf{k}_n)}{\sum_n \omega_n} \quad (3.48)$$

3.8.3 Funções de base no espaço real

O AIMPRO utiliza um conjunto de funções de base de Block $B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$, construídas a partir de um conjunto de funções gaussianas ϕ_j centradas nas posições atómicas \mathbf{R}_α , e com N_L vectores de rede \mathbf{L}_n . Estas funções de base são definidas por

$$B_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_n \sum_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha - \mathbf{L}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}_n} \quad (3.49)$$

onde \mathbf{k} é o vector do espaço recíproco. As orbitais gaussianas têm a forma

$$\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = (x - R_{\alpha,x})^{l_1} (y - R_{\alpha,y})^{l_2} (z - R_{\alpha,z})^{l_3} \times e^{-\beta(r - R_\alpha)^2} \quad (3.50)$$

onde l_i são inteiros positivos. Escolhendo diferentes valores para l_i , podem ser construídas diferentes tipos de orbitais: se forem todos zero, ϕ é uma orbital *tipo s*; se um deles for um e os outros zero, vai ser uma orbital *tipo p*; se $\sum_i l_i = 2$, teremos cinco orbitais *tipo d* e uma *tipo s*.

As orbitais de Kohn-Sham $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r})$ podem ser expandidas em termos das funções de base $B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$, tal que

$$\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha c_{\lambda\alpha}^{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3.51)$$

a partir da qual a densidade de carga pode ser obtida como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \gamma, \mathbf{k}} b_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}\alpha}^*(\mathbf{r}) B_{\mathbf{k}\gamma}(\mathbf{r}) \quad (3.52)$$

onde

$$b_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} c_{\mathbf{k}, \lambda, \alpha}^* c_{\mathbf{k}, \lambda, \gamma} \quad (3.53)$$

sendo $f_{\mathbf{k}\lambda}$ a ocupação do estado $\mathbf{k}\lambda$. Enquanto que $f_{\mathbf{k}\lambda}$ é zero para um estado vazio, será igual a 2 ou 1 quando os cálculos forem realizados, respectivamente, sem e com polarização de spin.

3.8.4 Geometria atómica

A geometria atómica do estado fundamental do sistema pode ser determinada através da minimização das forças que actuam em cada átomo. As forças podem ser calculadas utilizando o teorema de *Hellmann-Feynman* [35, 36]. Seja \mathbf{R} um parâmetro de que depende o hamiltoneano \hat{H} do sistema e $|\psi\rangle$ um estado próprio de \hat{H} , então

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} | \psi \rangle \quad (3.54)$$

A partir daqui, o código calcula a energia total E , sendo a força F_{α} que actua em cada átomo α

$$F_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} E \quad (3.55)$$

Cada átomo é então movido na direcção da força que actua sobre ele. O processo repete-se usando as novas posições atómicas até que as referidas forças sejam inferiores a um determinado valor limite.

O movimento de cada átomo ao longo do vector força é realizado através do *algoritmo do gradiente conjugado*. Este procedimento permite encontrar rapidamente o mínimo de uma função, desde que o seu gradiente possa ser calculado. Deste modo os átomos são deslocados para um mínimo de energia potencial.

3.9 O cálculo de observáveis

Com o AIMPRO é possível calcular vários observáveis, com o objectivo de comparar com os resultados experimentais e assim validar os modelos atómicos obtidos. Nesta secção indicam-se como os níveis eléctricos no gap, as frequências locais de vibração e a energia de formação são calculadas.

3.9.1 Módulo de compressibilidade

A equação de Murnaghan [37] (3.59) permite determinar o valor do parâmetro de rede (a_0) para um sistema cúbico, para o qual a energia total é mínima, conhecendo previamente a energia total do sistema para uma série de valores de a_{lat} . Permite igualmente obter estimativas para o módulo de compressibilidade (B_0) e sua derivada (B'_0) em relação à pressão

$$E_0(V) - E_0(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.56)$$

onde $V = a_{lat}^3$ e $V_0 = a_0^3$.

3.9.2 Energias de formação

Para determinar qual dos defeitos no material é o mais estável energeticamente, é necessário comparar as energias totais das respectivas supercélulas relaxadas. Contudo, este procedimento é apenas válido para supercélulas que contenham o mesmo número e, tipo de átomos e carga eléctrica, ou seja, diferentes arranjos do mesmo conjunto de átomos. Quando esta situação não se verifica, tem de se comparar a *energia de formação* dos diversos defeitos.

O potencial químico de uma espécie s , indicado por μ_s , é dado pela derivada da energia livre de Gibbs, relativamente ao número de átomos dessa espécie [38, 39]. A energia livre de Gibbs é definida por

$$G = E + pV - TS \quad (3.57)$$

sendo E a energia total do sistema, p e V , respectivamente, a pressão e volume, enquanto que T e S são respectivamente a temperatura e a entropia do sistema. Porém, na maior parte dos cálculos do estado sólido os dois últimos termos da equação 3.57 são pequenos, pelo que podem ser desprezados. Assim,

$$\mu_s = \frac{\partial G}{\partial n_s} \approx \frac{\partial E}{\partial n_s} \Rightarrow E = \sum_s n_s \mu_s \quad (3.58)$$

A energia de formação para um defeito (D) sem carga num cristal é dada por

$$E_f^D = E_T^D - \sum_s n_s \mu_s \quad (3.59)$$

onde E_T^D é a energia total do defeito composto por n_s átomos do tipo s . Ou seja, é a diferença de energia entre a configuração dos átomos no defeito, e a soma das respectivas energias livres quando se encontram nos seus estados de referência. A energia de formação é pois a energia libertada (ou dispendida se for negativa) para construir o defeito usando os átomos nos seus estados de referência.

Na modelação de defeitos em sólidos, os átomos que formam o sistema são neutros. Além disso, o estado de referência para cada átomo deve ser cuidadosamente escolhido. Por exemplo, enquanto que para um átomo de carbono o seu estado de referência pode ser o diamante, para o hidrogénio pode ser o átomo isolado ou a molécula H_2 .

Para um defeito electricamente carregado, a energia de formação é dada por

$$E_f^D(q) = E_T^D(q) - \left(\sum_s n_s \mu_s \right) + q\mu_e \quad (3.60)$$

onde q é o estado de carga do defeito e μ_e o potencial químico do electrão. O μ_e é idêntico à energia de Fermi E_F no estado fundamental e para o zero absoluto. A energia do máximo da banda de valência E_{VBM} é considerada o zero da E_F .

Na metodologia da supercélula, é normalmente incluído um termo $\kappa_D(q)$ para corrigir os efeitos originados pelas interações electrostáticas e multipolares de defeitos com carga [40], pelo que a equação anterior toma agora a forma

$$E_f^D(q) = E_T^D(q) - \left(\sum_s n_s \mu_s \right) + qE_F + \kappa_s(q) \quad (3.61)$$

3.9.3 Níveis dadores e aceitadores

A equação 3.61 pode ser utilizada para calcular os níveis eléctricos dos defeitos. O nível dador, normalmente referido como $E(0/+)$, e o aceitador por $E(-/0)$. Nesta notação, a barra indica o nível eléctrico, enquanto que os dois símbolos indicam o estado de carga que o defeito terá se o nível de Fermi estiver acima (primeiro símbolo) ou abaixo (segundo) do nível em energia (figura 3.1). Por outras palavras, os níveis eléctricos são dados pelos valores de E_F onde as linhas de dois estados de carga se cruzam. Este constitui o *método da energia de formação* (MEF). Níveis duplamente dadores (+/2+) e aceitadores (2-/-) também podem ser calculados com este método.

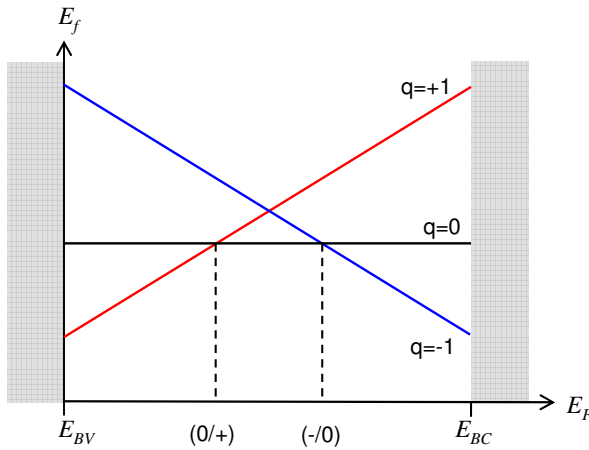


Figura 3.1 Esquema ilustrando a energia de formação E_f para três estados de carga de um sistema, em função da energia de Fermi (E_F).

Contudo, existem alguns problemas relacionados com a utilização deste método, nomeadamente quando se calcula as energias de formação de sistemas com carga [41, 42]. Com o *método marcador* (MM) [43, 44] é possível eliminar alguns destes problemas. O procedimento consiste em utilizar como *marcador* níveis eléctricos conhecidos de defeitos no material definindo assim o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Contudo, por vezes não se conhecem *marcadores* no material onde existem os

defeitos que pretendemos estudar. A solução é utilizar a energia de ionização e a afinidade electrónica do próprio material como marcadores. Estes valores vão definir E_v e E_c para o defeito. Assim, por exemplo, o nível dador de um defeito X, relativamente a E_v , é dado por

$$E(0/+)=\left[E(X^0)-E(X^+)\right]-\left[E(M^0)-E(M^+)\right] \quad (3.62)$$

onde M é a célula pura do material e X define a mesma célula com o defeito. Já o correspondente nível aceitador é dado por

$$E(-/0)=\left[E(X^-)-E(X^0)\right]-\left[E(M^-)-E(M^0)\right] \quad (3.63)$$

3.9.4 Modos locais de vibração

O cálculo dos modos normais de vibração de um defeito numa determinada configuração é de grande importância, visto que podem ser comparados com os resultados experimentais, nomeadamente, ao nível dos espectros do infravermelho, fotoluminescência e Raman. Dado que estes modos de vibração são dependentes da estrutura e composição do defeito, assim como da ligação entre os seus átomos, a concordância entre as frequências calculadas e as observadas experimentalmente é necessária para validar o modelo do defeito.

As impurezas mais leves que os átomos da rede vibram com frequências acima da frequência Raman do cristal, e são designados de *modos locais de vibração* (LVMs – Local Vibrational Modes). Estes modos encontram-se predominantemente localizados nos átomos do defeito e não se propagam através do cristal.

Os modos normais de vibração para um sistema de N átomos são obtidos resolvendo a equação de valores próprios

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{U} = \omega^2 \mathbf{U} \quad (3.64)$$

onde \mathbf{D} é a matriz dinâmica e ω as frequências associadas aos modos normais \mathbf{U} . Cada modo normal \mathbf{U} é um vector de dimensão $3N$ que descreve o movimento de todos os átomos para esse modo. A matriz dinâmica \mathbf{D} , de dimensão $3N \times 3N$, é expressa por

$$D_{ab}(i, j) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial u_{ia} \partial u_{jb}} \quad (3.65)$$

onde a e b indicam as coordenadas cartesianas e u_{ia} e u_{jb} os deslocamentos dos átomos relativamente às posições de equilíbrio e com massas M_i e M_j , respectivamente.

As segundas derivadas da energia são calculadas numericamente usando a aproximação central

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ia} \partial u_{jb}} = \frac{f_{jb}^+(a, i) - f_{jb}^-(a, i)}{2\varepsilon} \quad (3.66)$$

onde o átomo i é deslocado ε na direcção a , afectando a densidade de carga e dando origem a uma nova força $f_{jb}^+(a, i)$ que actua no átomo j na direcção b . Assim, o átomo i é deslocado de $-\varepsilon a$, originando uma nova força $f_{bj}^-(a, i)$.

No cálculo dos MLV, apenas são incluídos os átomos do defeito ou muito próximo dele, pois estes é que terão um potencial significativamente diferente do dos átomos do cristal. Contudo, se o defeito tiver modos próximos do Raman, os átomos mais afastados do defeito não podem ser desprezados – neste caso, é utilizado um potencial interatômico como o potencial de Musgrave e Pople [45] para calcular os termos adicionais da matriz dinâmica.

Referências

- [1] L. I. Schiff, Quantum Mechanics, MacGraw-Hill, Singapore (1955).
- [2] M. Born e R. Oppenheimer, Ann. Physik 87, 457 (1925).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928)
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [5] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [6] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, volume 2 (MacGraw-Hill, New-York, 1965).
- [7] R. McWeeny, Methods of Molecular Quantum Mechanics (Academic Press, New York, 1989).
- [8] J. M. Thijssen, Computational Physics (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [9] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Mechanics (Academic Press, New York, 1982).
- [10] A. Hinchliffe, Computational Quantum Chemistry (John Wiley & Sons, Chichester, 1988).
- [11] B. J. Rosenberg, I. Shavitt, Ab initio SCF and CI studies on the ground state of the water molecule. I. Comparison of CGTO and STO basis sets near the Hartree-Fock limit, J. Chem. Phys., vol. 63, pp.2162-2174 (1975).
- [12] C. Pisany, R. Dovea, C. Roetti, Hartree-Fock Ab-initio Treatment of Crystalline Systems (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [13] L. N. Kantorovich, A. L. Shluger, A. M. Stoneham, Phys. Rev. Lett. 85, 3856 (2000).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)
- [16] L. J. Sham, W. Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [18] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. IV (McGraw-Hill, New-York, 1982).
- [19] R. O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, Rev. Mod. Phys., vol. 61, pp. 689-746 (1989).

- [20] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [21] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [22] D. M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).
- [23] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [24] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [25] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [26] J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids '91, (edited by P. Zieshe and H. Eschrig) Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996).
- [29] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [30] N. Troulier e J. L. Martins, Solid State Commun. 74, 613 (1990).
- [31] [92] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Phys. Rev. B 58(7), 3641 (1998).
- [32] J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, S. Öberg, Phys. Rev. B 62, 10824 (2000).
- [33] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13(12), 5188 (1976).
- [34] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16(4), 1748 (1977).
- [35] S. T. Epstein, A. C. Hurley, R. E. Wyatt, R. G. Parr, J. Chem. Phys. 47(4), 1275 (1967).
- [36] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [37] F. Birch, Phys. Rev. 71(11), 809 (1947).
- [38] C. P. Flynn, Clarendon Press (Oxford University Press), Oxford, 1972.
- [39] F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Fundamentals of Physics, 1st ed. (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [40] G. Makov, M. C. Payne, Phys. Rev. B 51(7), 4014 (1995).
- [41] J. P. Goss, P. R. Briddon, S. J. Sque, R. Jones, Diamond Relat. Mater. 13, 684 (2004).
- [42] J. E. Northrup, S. B. Zhang, Dopant and defect energetics: Si in GaAs, Phys. Rev. B 47(11), 6791 (1993).
- [43] J. Coutinho, V. J. B. Torres, R. Jones, P. R. Briddon, PRB 67, 35205 (2003).
- [44] J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones, S. Oberg, J. Phys.: Condens. Matter 16, 4567 (2004).
- [45] T. E. M. Staab et al., Phys. Rev. B 65, 115210 (2002).

Capítulo 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: DIAMANTES HPHT

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados resultados do estudo realizado em dois diamantes HPHT, referenciados como SY-1 e SY-2, e obtidos a partir de solventes catalíticos, compostos unicamente por cobalto. Na figura 4.1 são apresentados estes diamantes e indicada a família de planos (111). A orientação cristalográfica das amostras foi obtida por DRX.

Estes cristais foram caracterizados opticamente, utilizando as técnicas experimentais PL e FTIR. Desta forma, foi possível obter os respectivos espectros fotoluminescência e da absorção no infravermelho. Estes espectros permitiram identificar as principais impurezas e os centros ópticos presentes nas amostras.

A coloração amarela destes diamantes é indicação da presença de azoto predominantemente na sua forma substitucional isolada, ou seja, claramente diamantes *tipo Ib* [1, 2]. De facto, segundo os dados do fabricante, estes diamantes não foram sujeitos a qualquer tipo de aquecimento após a sua síntese, sendo por isso considerados recém-crescidos.

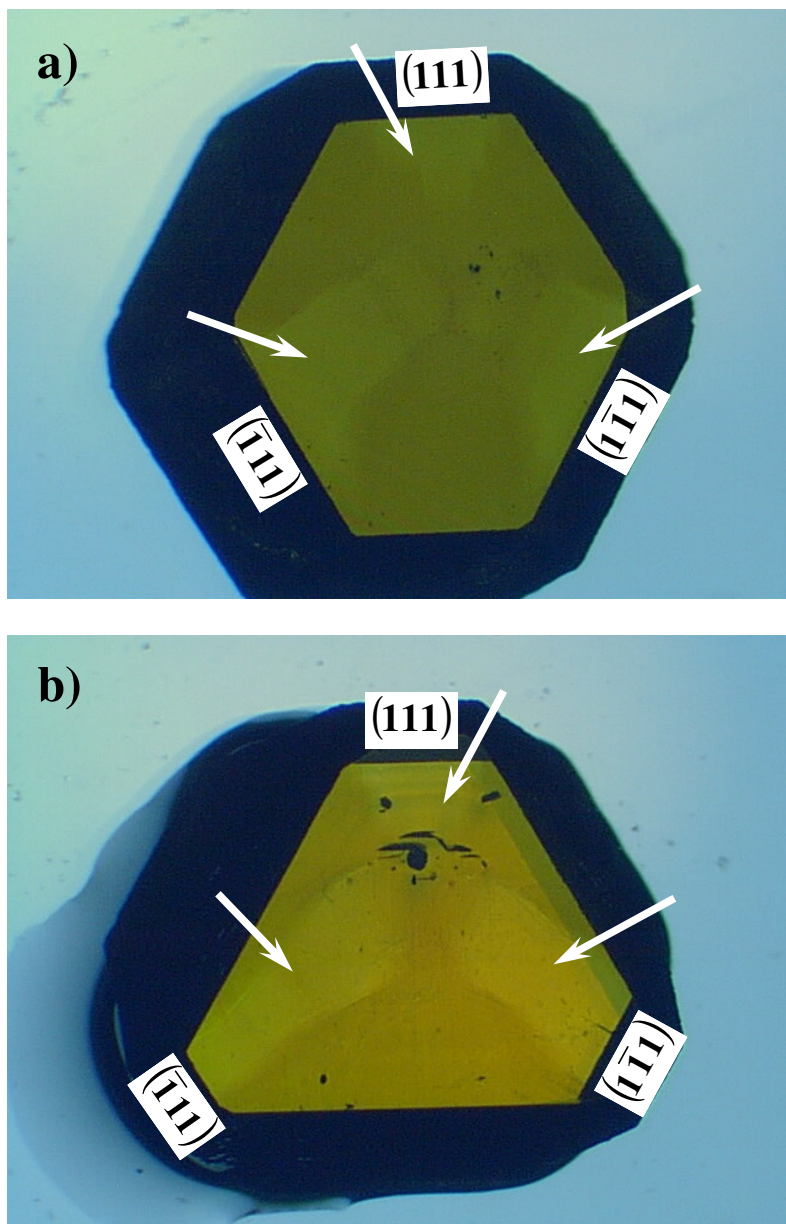


Figura 4.1 Os diamantes HPHT: a) SY-1; b) SY-2, com indicação da família de planos cristalográficos (111). As setas indicam as zonas mais claras dos cristais.

Nestes diamantes são observadas zonas mais claras (identificadas por setas) que parecem evoluir do centro do cristal para o exterior, seguindo uma direcção perpendicular à família de planos (111). Podemos acrescentar que as zonas mais claras constituem a denominada região **I**, enquanto que o restante cristal define a região **II**.

4.2 Análise da absorção no infravermelho (FTIR)

No equipamento FTIR utilizado, os dois diamantes foram colocados em suportes especialmente construídos para este trabalho. Nestes suportes, a iluminação das amostras ficou limitada a uma pequena área circular, com cerca de 2 mm de diâmetro. Posicionando a amostra relativamente ao suporte, foi possível seleccionar qual o local do cristal a analisar (figura 4.2). Com este procedimento, estudou-se a uniformidade cristalina relativamente à presença de defeitos que podem originar modos locais de vibração (MLV) activados no infravermelho.

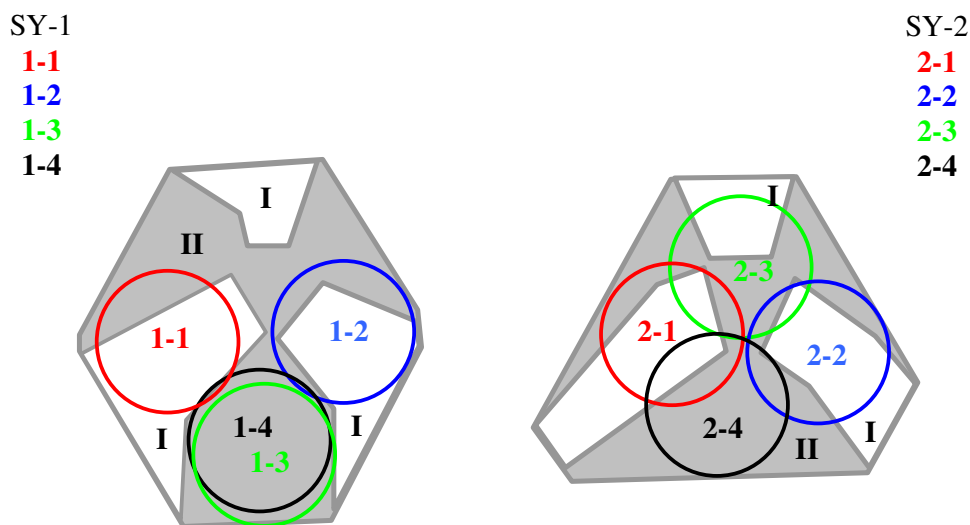


Figura 4.2 Desenho dos diamantes onde se indicam as regiões I e II, aqui representadas a branco e a cinzento, respectivamente. Os círculos coloridos representam as posições e as áreas onde foram registados os espectros FTIR.

A figura 4.3 mostra os espectros FTIR típicos para os dois diamantes, obtidos à temperatura ambiente. Os espectros foram normalizados, considerando um coeficiente de absorção de $12,159 \text{ cm}^{-1}$ para o número de onda de 1995 cm^{-1} [3]. A forma como estes espectros variam com o local da amostra é exemplificada pelos gráficos da figura 4.4. Para cada diamante, foram obtidos espectros em quatro locais distintos.

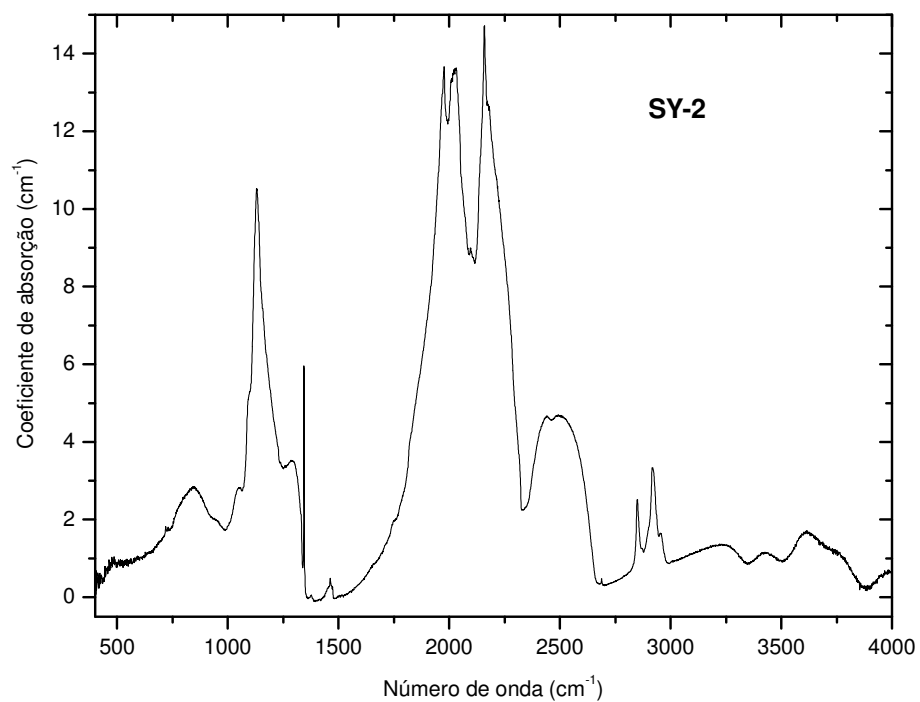
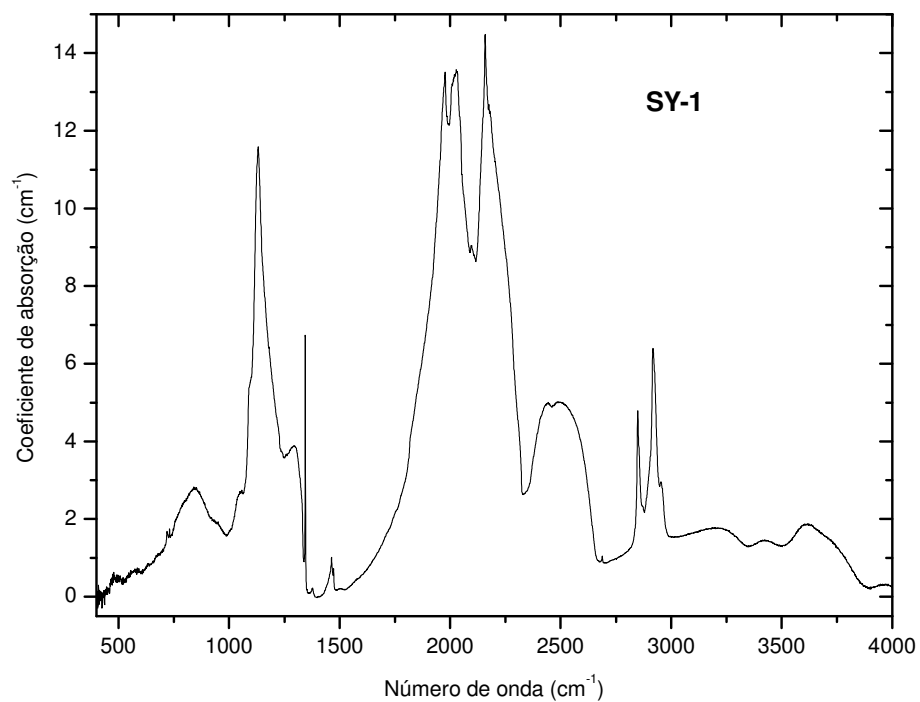


Figura 4.3 Espectros típicos da absorção no infravermelho para os diamantes SY-1 e SY-2.

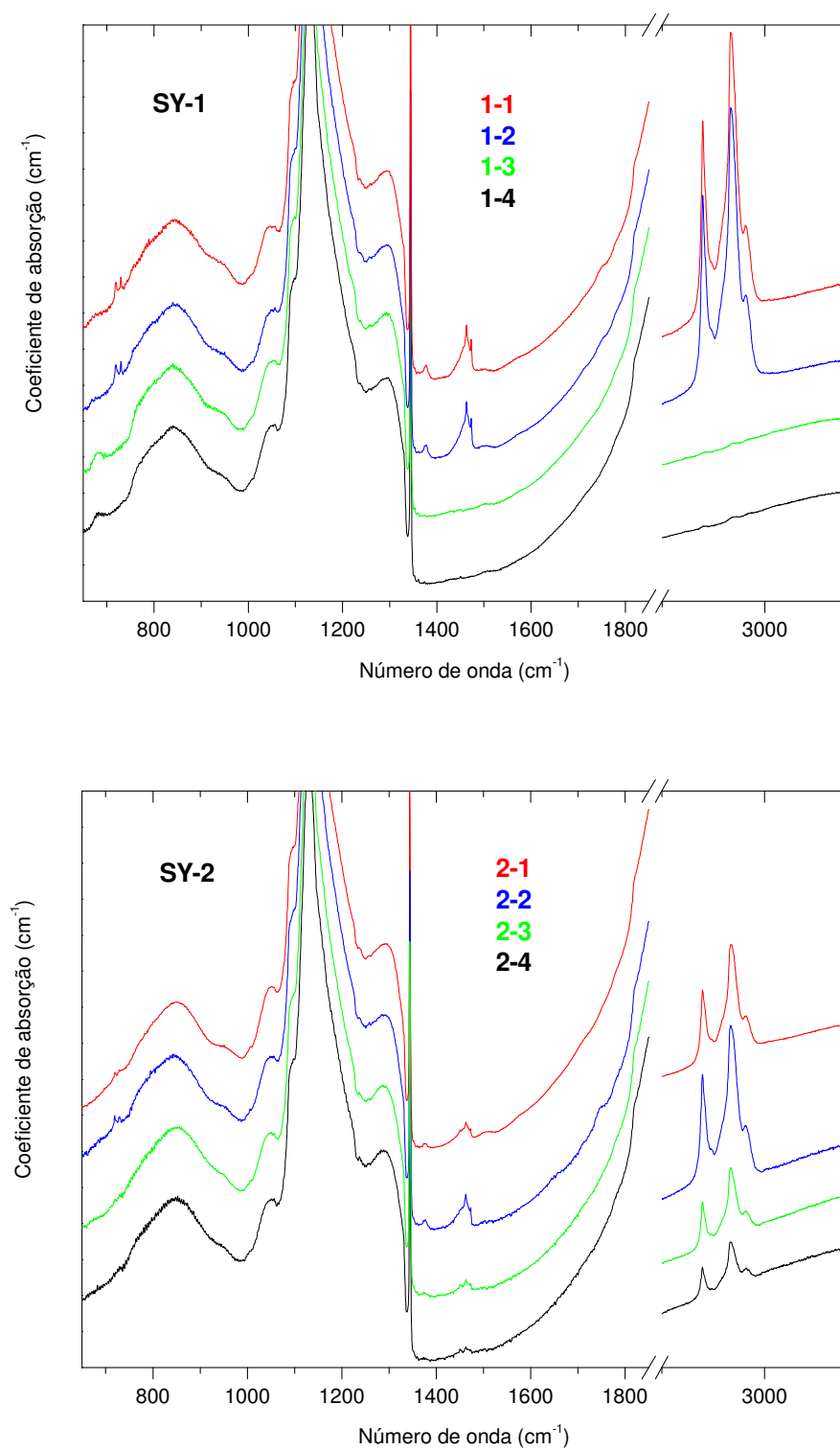


Figura 4.4 Espectros de absorção no infravermelho para os diamantes SY-1 e SY-2, em função do local das amostras analisado.

Os espectros são dominados por uma absorção intensa, entre os 1333 cm^{-1} e os 2666 cm^{-1} , conhecida pela absorção de dois fonões. Esta estrutura é intrínseca do diamante e comum a todos os cristais [4].

Na região espectral, onde é proibida a absorção da rede perfeita ($< 1332\text{ cm}^{-1}$), é observada uma outra estrutura. Como esta é a região onde aparece a assinatura do azoto, quando este elemento está presente no diamante, podemos concluir que ambas as amostras contêm efectivamente azoto incorporado na rede. Contudo, esta assinatura depende da forma como os átomos de azoto se ligam entre si e aos átomos de carbono da rede. A partir dos espectros padrão conhecidos, para cada uma das formas de azoto, é possível decompor a estrutura vibracional observada e obter estimativas das respectivas concentrações. A figura 4.5 e a tabela 4.1 mostram, respectivamente, os espectros de absorção e as concentrações padrão das várias formas de azoto. Com base nestes dados, foram realizados ajustes aos espectros na região espectral entre os 800 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} (figura 4.6). Na tabela 4.2, apresenta-se o resultado dessas estimativas em função do local da amostra estudado.

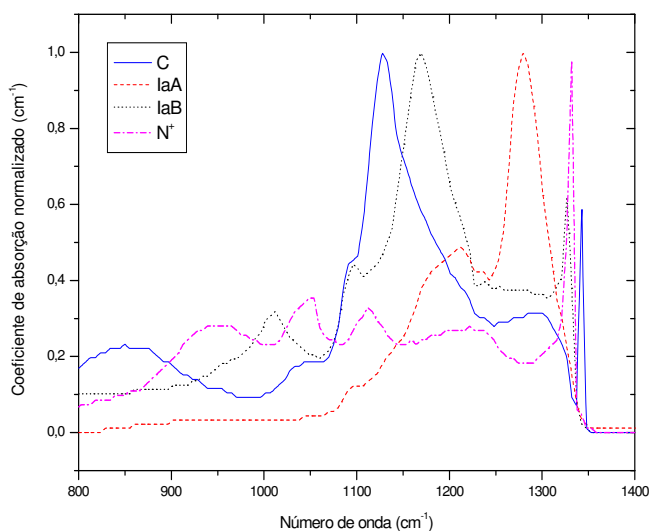


Tabela 4.1 Concentrações padrão das diferentes formas de azoto.

Forma	Número de onda (cm^{-1})	Concentração (ppm)
C	1130	25 ± 2 [5]
A	1282	$16,5 \pm 1,0$ [5]
B	1282	$79,4 \pm 8,0$ [6]
N^+	1332	$6,5 \pm 1,0$ [7]

Figura 4.5 Espectros da absorção de um fonão, normalizados para as formas C, A, B e N^+ , do azoto no diamante [8].

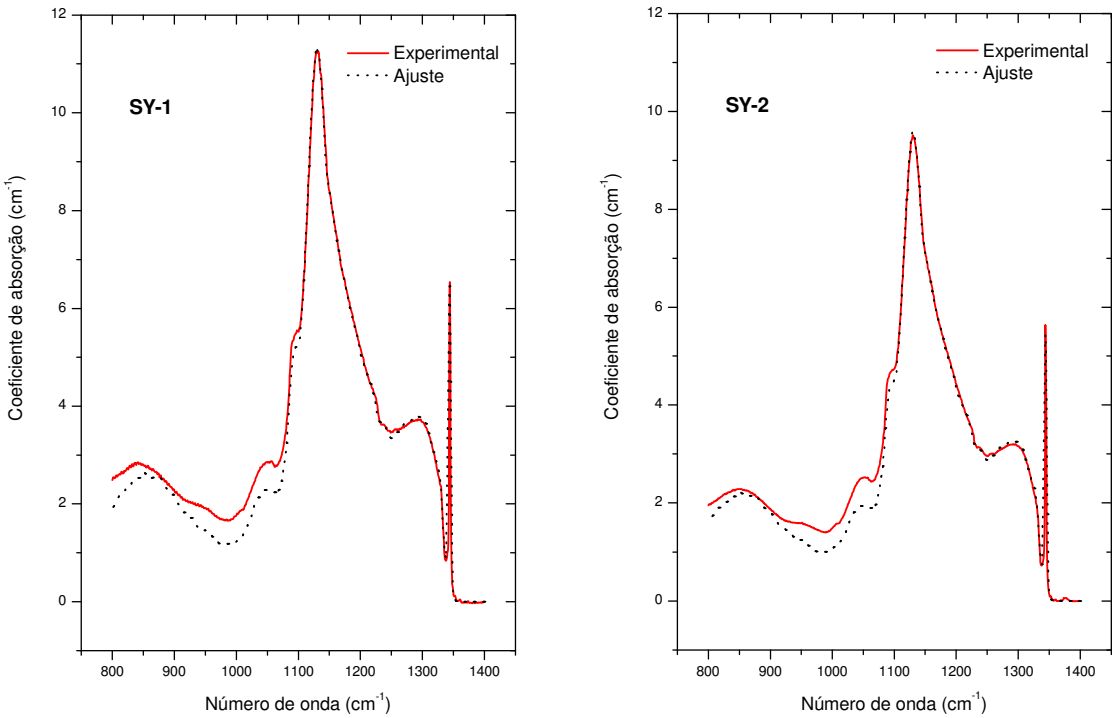


Figura 4.6 Ajustes típicos realizados sobre os espectros experimentais na região 800-1400 cm^{-1} , para as amostras SY-1 e SY-2.

Tabela 4.2 Estimativas das concentrações para as diferentes formas de azoto presentes nos diamantes, obtidas em quatro locais diferentes.

SY-1					SY-2			
Local	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4
C	280±20	270±20	280±20	280±20	240±20	260±20	240±20	240±20
A	3±1	3±1	4±1	5±1	4±1	5±1	5±1	5±1
B	1±1	1±1	2±1	2±1	1±1	2±1	2±1	2±1
N ⁺	3±1	3±1	3±1	3±1	3±1	3±1	3±1	3±1
Azoto	Concentração (ppm)							

Os dados apresentados na tabela anterior comprovam que os dois diamantes contêm concentrações de azoto, quase totalmente na forma substitucional isolada (forma C), com valores estimados de 280 ± 20 ppm para a amostra SY-1 e 240 ± 20 ppm para a SY-2 - diamantes *tipo Ib*. Além disso, os dados da tabela mostram igualmente que este azoto se encontra uniformemente distribuído nos diamantes nas regiões I e II, não parecendo existir zonas preferenciais para a sua incorporação.

Quanto aos agregados A e B, estes encontram-se em quantidades muito baixas, chegando a atingir valores próximos do erro do ajuste (caso dos agregados B). Estes resultados provam que as amostras são, efectivamente, *recém-crescidas*, não tendo por isso sido sujeitas a qualquer tratamento térmico posterior, com o objectivo de fomentar a agregação do azoto.

Relativamente à presença do N^+ , este tem sido apenas observado em diamantes *tipo Ib*, obtidos a partir de catalisadores que contêm níquel [9]. Neste tipo de diamantes, o níquel ocupa lugares substitucionais, actuando como um aceitador e originando os centros N^- e N^+ . A presença do N^+ origina um pico de absorção a 1332 cm^{-1} e uma banda associada [10, 11]. Assim, a intensidade deste pico dá directamente a concentração de Ni presente na amostra (tabela 4.1). De acordo com a tabela 4.2, e contrariamente ao que seria esperado obter em diamantes crescidos a partir de catalisadores que não contêm Ni, estas duas amostras contêm, efectivamente, concentrações de N^+ que não podem ser desprezadas (cerca de 3 ppm). Este facto sugere a possibilidade de o cobalto, presente no diamante, actuar também como aceitador, capturando electrões do azoto, à semelhança do que acontece com o níquel.

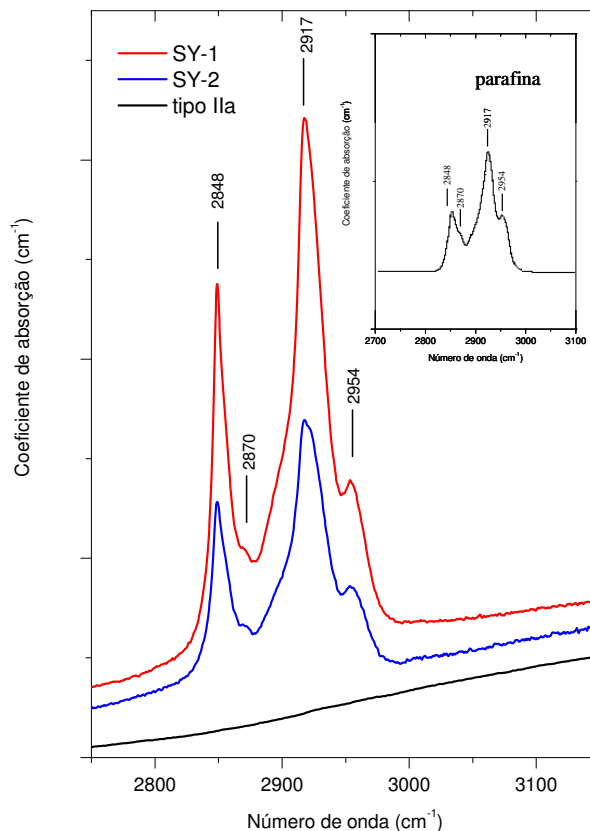
No diamante, podem ainda ser encontradas vibrações associadas a defeitos que contêm hidrogénio, particularmente quando este elemento se liga ao carbono, originando os grupos CH_x ($x=1,2,3$), cujos modos de elongação/contração aparecem na região 2750 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} (banda C-H). Nos gráficos da figura 4.3 são observados alguns destes modos em ambas as amostras. Contudo, e contrariamente ao que acontece com o azoto, o hidrogénio ligado ao carbono não se encontra uniformemente distribuído. De acordo com a figura 4.4, a banda C-H predomina essencialmente nas regiões I, sendo a mesma bastante fraca na região II. Além disso, a figura 4.7 mostra que os modos dominantes têm origem apenas em vibrações de elongação/contração dos grupos CH_2 e CH_3 (tabela 4.3). De facto, ambas as amostras contêm, nas regiões I, concentrações bastante superiores de CH_2 comparativamente às de CH_3 . Uma substância que apresenta um espectro semelhante no

infravermelho é a parafina⁵ (gráfico inserido na figura 4.7). É formada por cadeias com um determinado número de grupos CH₂ e CH₃, segundo a fórmula genérica C_nH_{2n+2} (n ≥ 1). A parafina é normalmente utilizada como substância de calibração, no cálculo de concentrações de hidrogénio ligado ao carbono no diamante [12].

Tabela 4.3 Identificação dos modos de elongação associados aos grupos CH₂ e CH₃ [13, 14].

ν (cm ⁻¹)	Defeito/modo
2848	<i>sp</i> ³ CH ₂ sim. / ν_s
2870	<i>sp</i> ³ CH ₃ sim. / ν_s
2917	<i>sp</i> ³ CH ₂ ant. / ν_A
2954	<i>sp</i> ³ CH ₃ ant. / ν_A

Figura 4.7 Espectro FTIR dos diamantes SY-1 e SY-2, na região 2700 – 3100 cm⁻¹. Inserido na figura, o espectro FTIR da parafina.



Tomando como referência as cadeias CH₂ da parafina líquida, calculámos a razão dos máximos de absorção para os modos ν_s e ν_A dos grupos CH₂ e CH₃ (tabela 4.4).

Os dados desta tabela mostram que a banda C-H não apresenta modos de elongação/contração na mesma proporção que os da parafina, apesar de parecerem semelhantes. De facto, existe um excesso de modos ν_s , relativamente aos ν_A , para os grupos CH₂ (valores a negrito), quando comparados com o padrão que é a parafina. Relativamente aos grupos CH₃, os correspondentes modos são observados nas proporções encontradas para a parafina.

⁵ Nome comum dado ao grupo dos hidrocarbonetos alcanos.

Tabela 4.4 Relações entre os máximos de absorção para os modos ν_S e ν_A dos grupos CH_2 e CH_3 .

	$\frac{\alpha(\nu_S - \text{CH}_2)}{\alpha(\nu_S - \text{CH}_3)}$	$\frac{\alpha(\nu_A - \text{CH}_2)}{\alpha(\nu_A - \text{CH}_3)}$	$\frac{\alpha(\nu_S - \text{CH}_2)}{\alpha(\nu_A - \text{CH}_2)}$	$\frac{\alpha(\nu_S - \text{CH}_3)}{\alpha(\nu_A - \text{CH}_3)}$
SY-1	3,47	3,37	0,72	0,70
SY-2	3,15	3,13	0,73	0,71
Parafina	1,58	2,12	0,50	0,69

Nestes diamantes, a observação de uma banda C-H, bastante semelhante à da parafina líquida, pode ser explicada considerando micro ou nano-inclusões, formadas por cadeias $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, encontrando-se, predominantemente, nas regiões I das amostras. Estas cadeias, constituídas por grupos CH_2 e terminadas em CH_3 , podem ser mais longas, justificando a maior intensidade relativa dos modos sp^2 CH_2 , comparativamente aos da parafina. Como exemplo, micro-cristais de parafina ($n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}/n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$) podem ser sintetizados, recorrendo a uma técnica de nucleação epitaxial em ácido benzóico [15, 16]. O facto de haver uma descompensação dos modos anti-simétricos dos grupos CH_2 pode indicar que alguns destes grupos estejam ligados a outros defeitos da rede que limitam a ocorrência das vibrações de maior frequência.

Na zona $1334\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.8), podemos, eventualmente, associar às vibrações 1377 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} e 1473 cm^{-1} , os modos de flexão de grupos CH_x , mais concretamente os sp^3 CH_3 (δ_s), sp^3 CH_3 (δ_e) e sp^2 CH_2 (δ), respectivamente. Contudo, o pico observado a 1463 cm^{-1} é apenas detectado em amostras obtidas com catalizadores de cobalto [18]. Sendo assim, somos tentados a associá-lo a algum defeito que inclua este elemento, muito provavelmente em complexos $\text{Co- C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \geq 1$). A absorção 1450 cm^{-1} foi anteriormente identificada como tendo origem num azoto intersticial na configuração bcc [17]. Já a 1353 cm^{-1} e a 1374 cm^{-1} foram, até ao momento, apenas observadas em diamantes com elevado grau de agregação do azoto e em diamantes irradiados com electrões, existindo, portanto, fortes indícios de que possam estar relacionados com a lacuna [18]. Além disso, verificou-se que a razão das respectivas intensidades é constante com o aquecimento, facto que sugere terem origem no mesmo centro. A observação destas frequências em diamantes que contêm níquel, e nestes dois que contêm cobalto, pode

confirmar a sua associação à lacuna. A explicação poderá estar no enorme tamanho destas impurezas que, ao distorcer a rede na sua vizinhança, originam mais lacunas do que seria esperado obter sem a presença destes elementos. Relativamente aos picos 1360 cm^{-1} e 1369 cm^{-1} , desconhece-se, até ao momento, a sua origem. Quando comparamos os espectros dos dois diamantes, nesta zona, não se registam alterações significativas nas intensidades relativas destes picos.

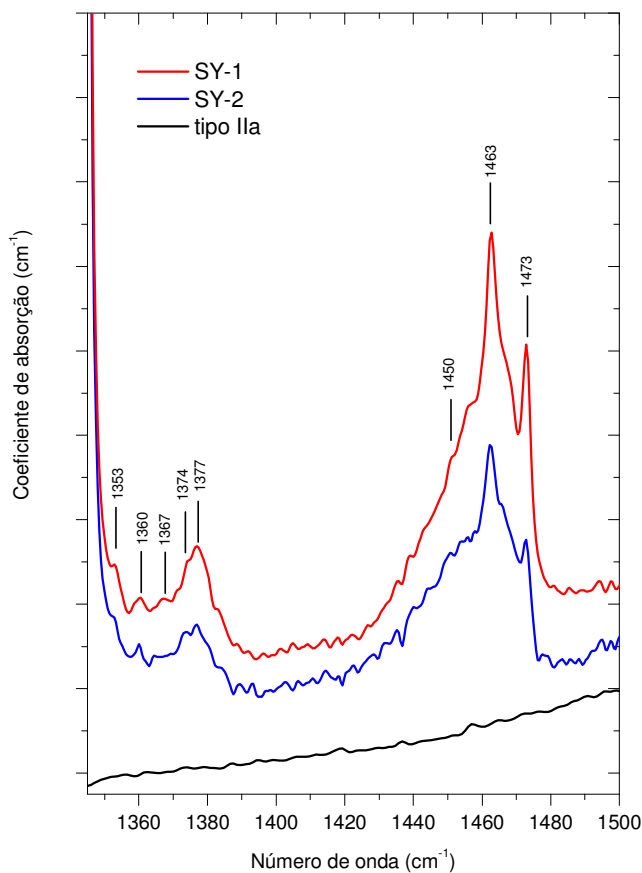


Figura 4.8 Espectros FTIR típicos dos dois diamantes na zona $1334 - 1500\text{ cm}^{-1}$. Como comparação, apresenta-se o espectro correspondente de um diamante tipo IIa.

O espectro da zona $1500-1850\text{ cm}^{-1}$, figura 4.9, apresenta bandas de absorção bastante fracas, de tal forma que se torna difícil identificar a posição dos seus máximos. Mesmo assim, constata-se que a banda a $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ apenas é detectada na amostra SY-2. Relativamente à zona de mais baixas frequências ($680-790\text{ cm}^{-1}$), o espectro é dominado pelos picos a 719 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 722 cm^{-1} e 727 cm^{-1} , sendo estes dois últimos apenas observados na amostra SY-2.

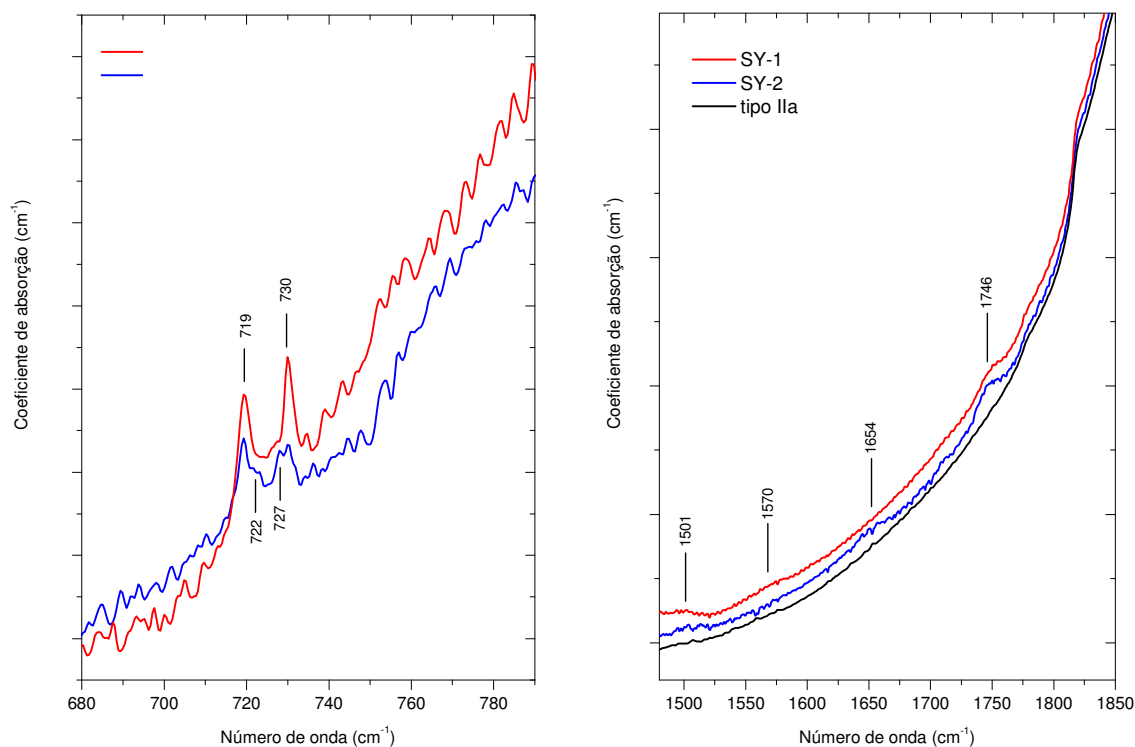


Figura 4.9 Espectros FTIR típicos dos dois diamantes nas zonas 1500-1850 cm^{-1} e 680-790 cm^{-1} .

É difícil a identificação da maior parte destas bandas, visto não existirem estudos pormenorizados sobre as mesmas. No entanto, tentaremos a seguir encontrar algumas possibilidades para sua formação. Para tal, analisemos os gráficos da figura 4.10 que mostram como a intensidade máxima destes picos varia com o local da amostra. Refira-se que, nestes gráficos, as linhas que unem os pontos servem unicamente para melhorar a interpretação visual dos dados experimentais.

Ao contrário do que acontece com o azoto substitucional, que se encontra uniformemente distribuído nos dois diamantes nas regiões I e II, a concentração dos restantes defeitos parece depender do local da amostra. Este comportamento é mais evidente nos defeitos que contêm hidrogénio. Na realidade, todos estes picos parecem diminuir da mesma forma, com exceção dos picos 1353 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} , cujas intensidades nunca chegam a ser zero. A observação dos picos 1353 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} nas regiões II, em ambas as amostras, coloca a hipótese de os mesmos terem origem em centros que não contêm hidrogénio. Como as respectivas intensidades são ligeiramente superiores nas regiões I e na amostra que contém maior quantidade de azoto C, existe a

possibilidade de terem origem na lacuna, confirmando desta forma resultados anteriores. Adicionalmente, aqui propomos que o pico 1360 cm^{-1} possa também estar associado à lacuna, eventualmente em outro estado de carga, visto que tem um comportamento semelhante.

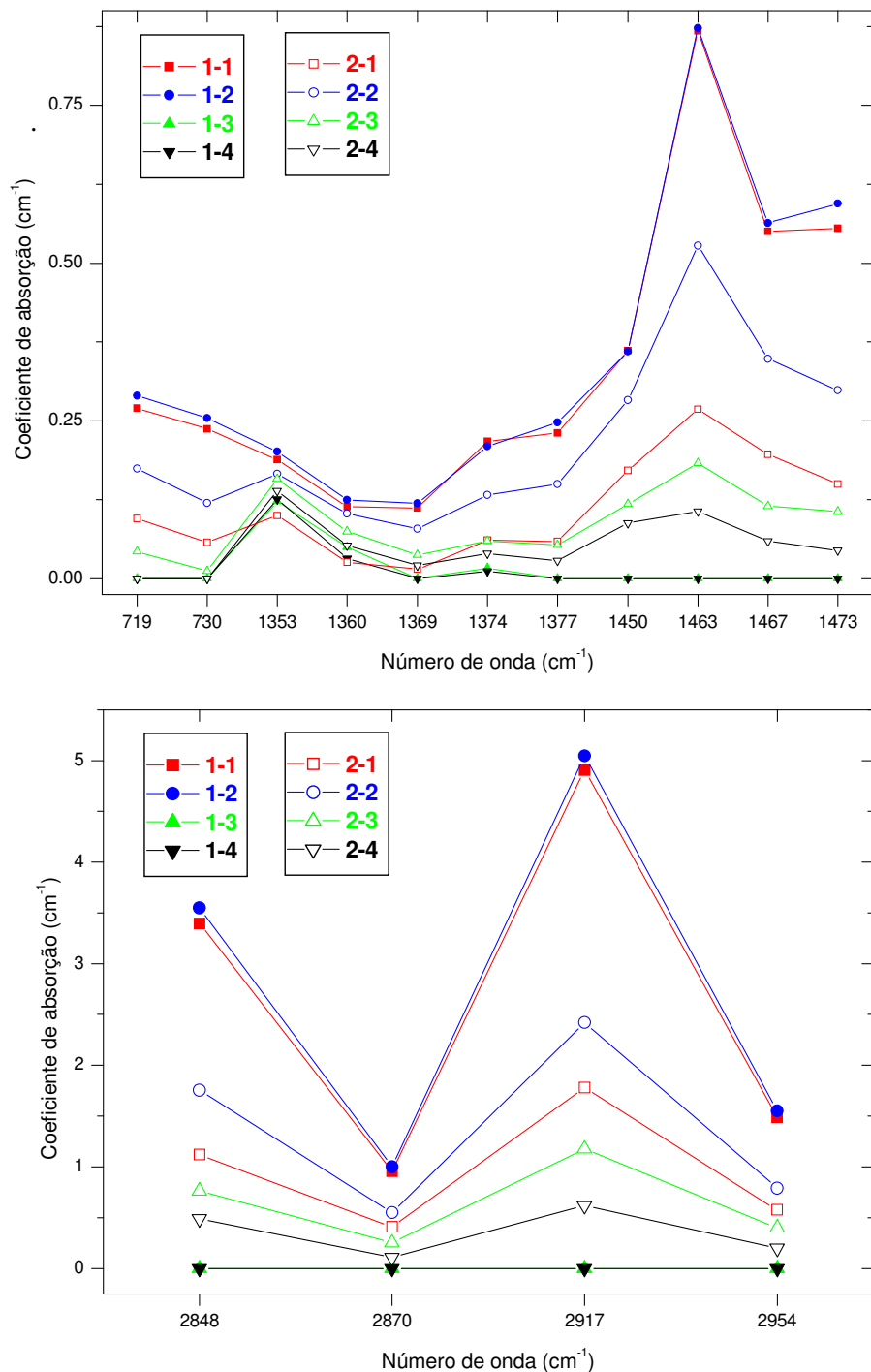


Figura 4.10 Evolução da intensidade dos picos de absorção em função dos locais das amostras SY-1 e SY-2.

As vibrações 719 cm^{-1} e 730 cm^{-1} apresentam uma variabilidade semelhante às que incluem o hidrogénio. Este facto poderá indicar a participação, directa ou indirecta, deste elemento, na formação dos defeitos associados a estes picos. Uma origem da banda a 719 cm^{-1} pode ser o modo *deformação angular* (ou *rocking*) das cadeias $(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$) [19], visto que os modos alongação/contração destas cadeias também aparecem, exclusivamente, nas regiões I. Quanto à vibração 730 cm^{-1} , que aparece em ambos os diamantes, e às 722 cm^{-1} e 727 cm^{-1} , apenas observadas no SY-2, não existe qualquer informação sobre as suas origens, desconhecendo-se, inclusivamente, se as mesmas foram alguma vez observadas. Contudo, como são vibrações que ocorrem abaixo da frequência raman do diamante (1332 cm^{-1}), surge a possibilidade de as mesmas terem origem num defeito que contém uma impureza mais pesada do que o carbono. Além disso, como só são observadas nas regiões I, onde o cobalto supostamente se encontra incorporado, é plausível que as referidas vibrações tenham origem no cobalto.

4.3 Fotoluminescência (PL)

Analisemos agora os centros luminescentes presentes nos diamantes, quando são sujeitos a excitação óptica ultravioleta. Tentaremos pois identificar, nestas amostras, os centros ópticos associados ao cobalto [20] referidos no capítulo 1.

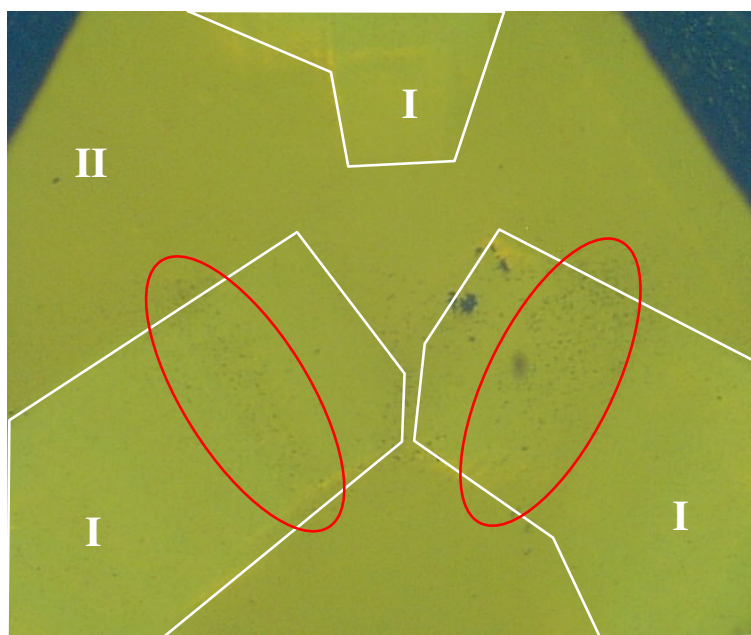


Figura 4.11 Imagem ampliada do diamante SY-1 no microscópio óptico, com indicação das regiões I e II, assim como das áreas (a vermelho) onde dominam as inclusões.

Na figura 4.11, é apresentada uma imagem ampliada do diamante SY-1, obtida no microscópio óptico, onde são evidentes áreas do cristal (a vermelho), onde existe grande concentração de pontos mais escuros. Estas áreas encontram-se na região I, paralelamente aos planos de crescimento (111). Dado que o cobalto do solvente catalítico, usado na síntese do diamante, tende a incorporar-se, predominantemente, em planos (111), tudo indica que estes pontos sejam micro-inclusões, formadas essencialmente por cobalto. Além disso, é bastante provável que nestes pontos estejam também incorporadas cadeias de hidrocarbonetos alcanos.

A fotoluminescência dos diamantes foi registada à temperatura de 13 K, com o laser a incidir primeiro na região II e depois, com a ajuda de uma lente, focado nas micro-inclusões da região I. Os espectros PL, na região II (figura 4.12), são dominados por uma banda larga com máximo a ~550 nm (2,25 eV), explicando, assim, a luminescência verde-amarela, característica destes cristais. A luminescência destas amostras é semelhante à de outras recém-crescidas, obtidas a partir de catalizadores, contendo unicamente cobalto (figura 1.10). Além disso, em vez de se observar a estrutura vibrónica típica da LZF 1,989 eV, frequentemente observada neste tipo de diamantes, é detectado o centro 2,277 eV.

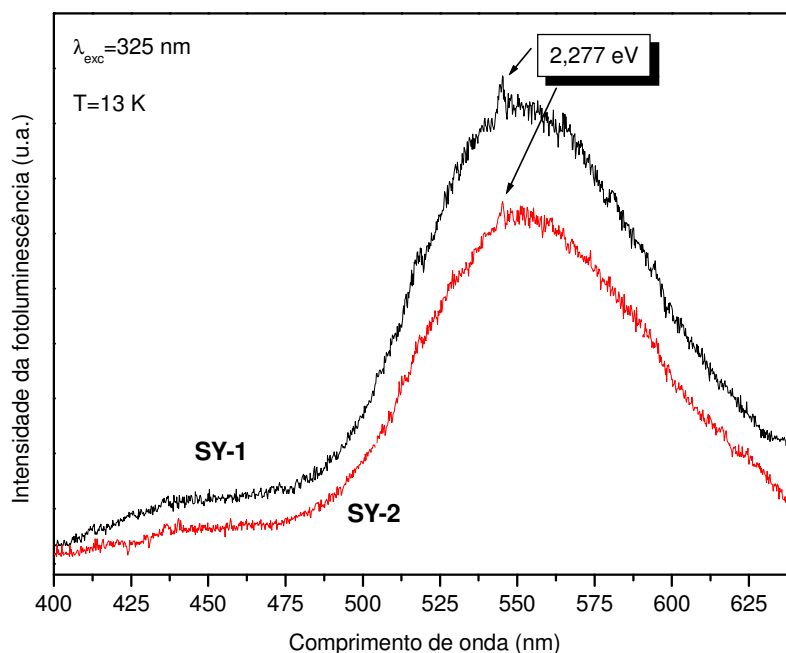


Figura 4.12 Espectros PL típicos, para os dois diamantes, obtidos a uma temperatura de 13 K, com o laser a incidir na região II.

Por outro lado, quando o laser incide sobre a região onde se encontram as inclusões, o espectro PL deixa de ser dominado pela referida banda verde-amarela, e, no seu lugar, surgem as emissões 2,277 eV, 2,135 eV e 1,989 eV (figura 4.13). De acordo com o que se conhece para este tipo de diamantes, as referidas emissões têm origem em complexos cobalto-azoto [20, 21]. Podemos então concluir que as nossas amostras contêm efectivamente centros ópticos de cobalto, exclusivamente nas inclusões presentes na região I. No entanto, tendo em conta as percentagens de azoto nas amostras (entre 230-280 ppm de azoto C e apenas algumas ppm de agregados A), não se esperava observar os centros 2,277 eV e 2,135 eV, mas apenas o 1,989 eV. Segundo alguns autores, os dois centros de energia mais alta formam-se apenas quando as amostras são aquecidas, originando a transformação progressiva do azoto C em agregados A e B [20]. Sendo assim, estes centros não deveriam estar presentes nos dois diamantes estudados, dado tratarem-se de diamantes recém-crescidos e, portanto, com baixas concentrações de agregados A e B.

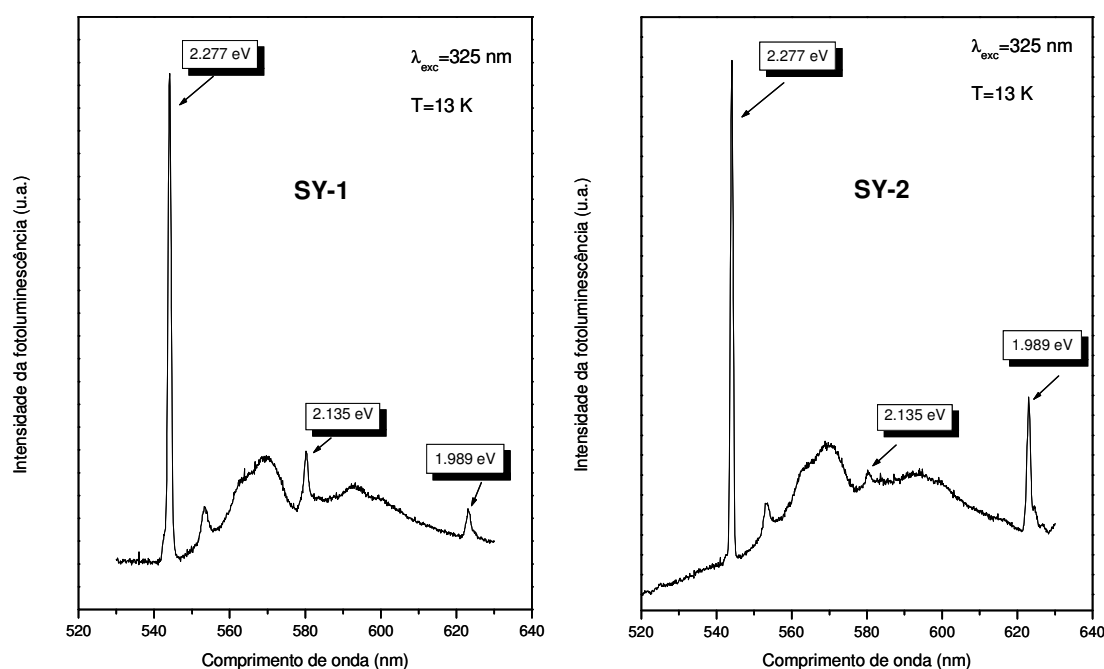


Figura 4.13 Espectros PL típicos, para os dois diamantes, obtidos a uma temperatura de 13 K, com o laser focado nas micro-inclusões da região I.

Este aparente paradoxo pode, no entanto, ser explicado. De facto, durante o processo HPHT, átomos de cobalto acabam por entrar na rede cristalina sob a forma de inclusões em planos (111). Sendo o cobalto uma impureza muito grande, quando comparada com o

carbono, vai deformar fortemente a rede na sua vizinhança, originando lacunas. Consequentemente, nestas regiões (regiões I), existem mais lacunas, próximas dos átomos de cobalto que no restante cristal (região II). Acima dos 800-900 K, as lacunas movem-se até serem capturadas pelos azotos substitucionais isolados. Criam-se pares azoto-lacuna (N-V) que, com o continuar do aquecimento, a temperaturas mais altas (p. ex. 1800 K), acabam por ser capturados pelos átomos de cobalto, que estão mais próximos, em vez dos outros azotos substitucionais. Desta forma, são criados maioritariamente os complexos Co-N e em menor número os agregados A e B. As lacunas funcionariam assim, como transportadoras de impurezas, situação já observada no diamante e em alguns semicondutores [22].

4.3.1 O centro 2,277 eV

O espectro da linha de zero fonões do centro 2,277 eV, apresentada na figura 4.14, mostra que esta banda é, na realidade, composta por três, a 2,2788 eV (544,07 nm), 2,2850 eV (542,59 nm) e 2,2926 eV (540,79 nm). As diferenças de 6,2 e 13,6 meV, relativamente à emissão dominante, coincidem com os resultados já anteriormente publicados para este centro [20].

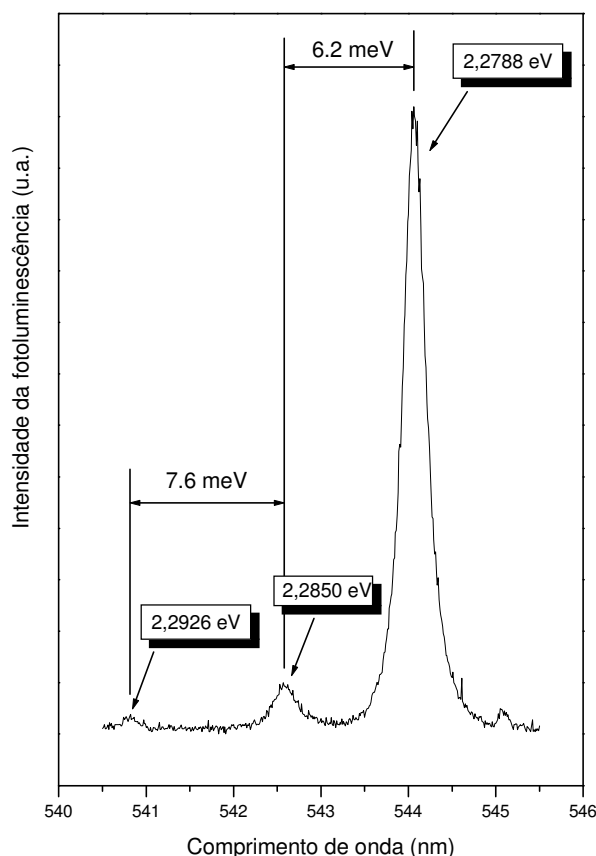


Figura 4.14 Espectro da LZF do centro 2,277 eV, obtido a 13 K.

Analisando a intensidade e a energia destas linhas com a temperatura, é possível saber se a separação dos respectivos níveis electrónicos ocorre no estado fundamental ou excitado. Como o processo de termalização⁶ ocorre entre os níveis electrónicos iniciais envolvidos na transição, quaisquer alterações nas intensidades relativas das respectivas emissões, em função da temperatura, são indicação de que a separação energética dos níveis ocorre no estado excitado. Nenhuma dependência com a temperatura seria de esperar se a separação dos níveis ocorresse no estado fundamental.

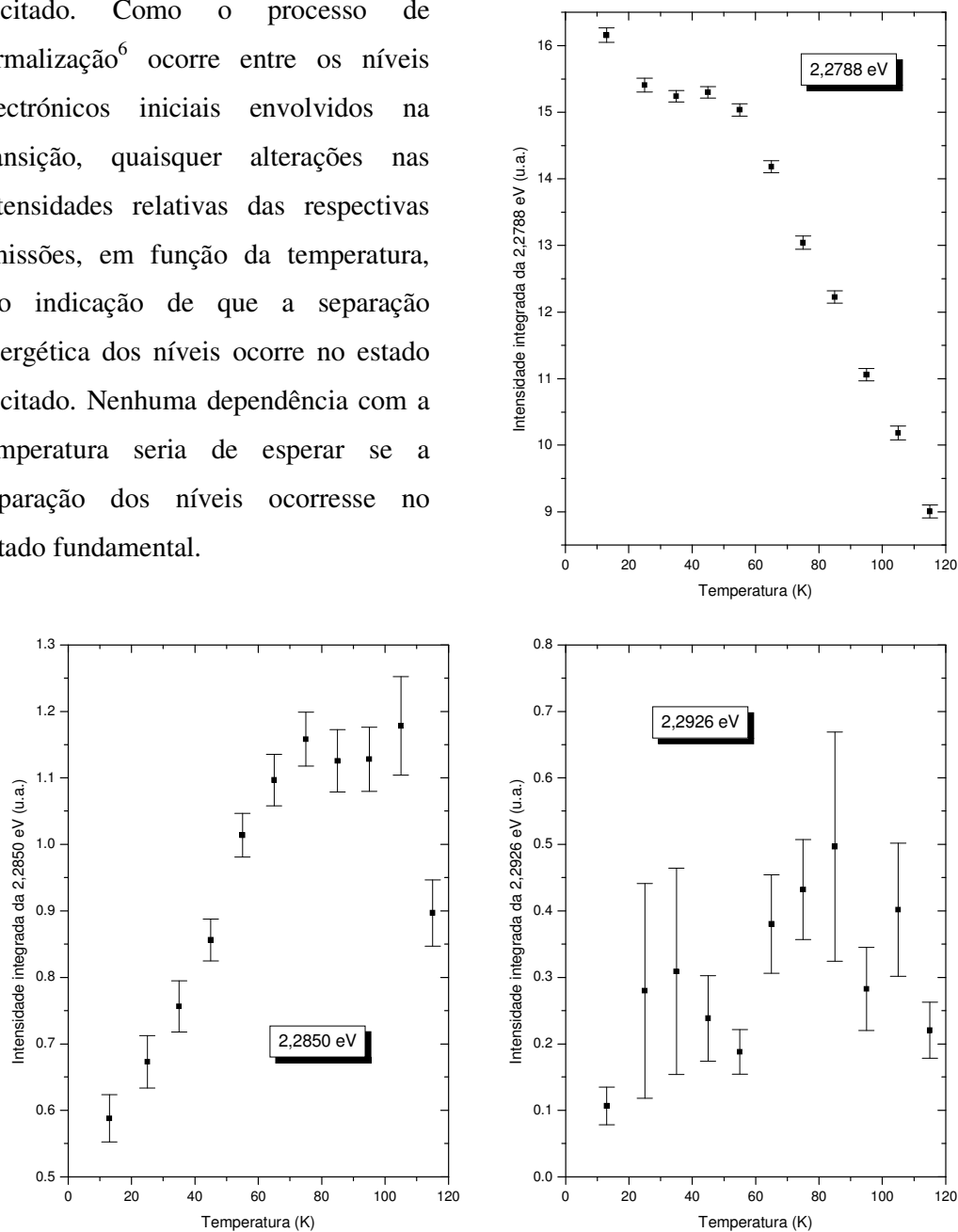


Figura 4.15 Influência da temperatura na intensidade das emissões do centro 2,277 eV.

Os gráficos da figura 4.15 sugerem que há, de facto, termalização dos níveis envolvidos. Ou seja, a diminuição da luminescência da emissão de menor energia é

⁶ Alteração da ocupação relativa de dois estados electrónicos devido à variação da temperatura.

acompanhada por um aumento da luminescência da emissão mais energética. Este comportamento mostra, ainda, que a separação dos níveis ocorre, no estado excitado, tal como previsto anteriormente. A termalização entre quaisquer dois níveis electrónicos deve seguir a equação de Boltzmann:

$$\frac{n_2}{n_1} = g \cdot e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (4.1)$$

onde n_1 e n_2 correspondem, respectivamente, ao número de electrões nos níveis iniciais mais baixo e mais alto; g a razão da degenerescência do nível mais alto para o mais baixo; E_a é a diferença de energia entre os dois níveis; k a constante de Boltzmann; T a temperatura. Isto significa que, se representarmos o logaritmo natural de n_2/n_1 em função de $1/kT$, obtemos uma distribuição linear de pontos, cujo declive da recta de melhor ajuste dá o valor da energia de activação (E_a). O gráfico da figura 4.16 é representativo da termalização entre os níveis correspondentes às duas transições mais intensas do centro 2,277 eV (a I_1 -2,278 eV e a I_2 -2,2850 eV).

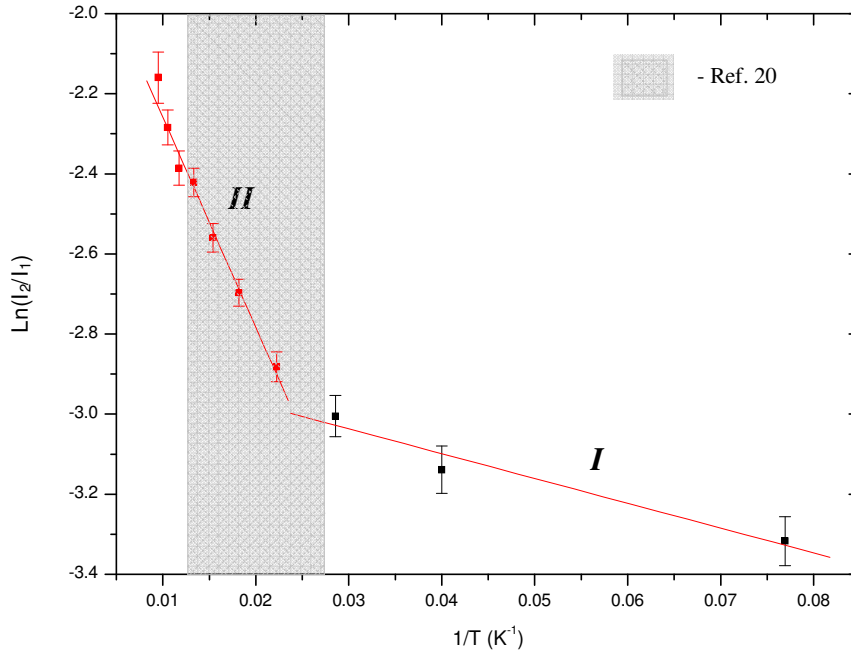


Figura 4.16 Variação do logaritmo natural de I_2/I_1 com o inverso da temperatura.

Para este caso em concreto, foi possível identificar dois intervalos de temperatura (referidos por I e II), onde os pontos calculados seguem linearidades distintas. Isto significa que o comportamento da intensidade das duas emissões menos energéticas é,

claramente, bi-exponencial. Vão por isso existir duas energias de activação para o intervalo de 13 K a 115 K:

$$I \quad E_a = (0,5 \pm 0,1) \text{ meV} \quad \text{para} \quad 13 \text{ K} \leq T \leq 35 \text{ K}$$

$$II \quad E_a = (4,5 \pm 0,3) \text{ meV} \quad \text{para} \quad 45 \text{ K} \leq T \leq 115 \text{ K}$$

Os resultados publicados para este centro foram apenas realizados para o intervalo de 40 K a 80 K, tendo sido determinado um valor para a energia de activação de $5,5 \pm 0,5$ eV [12]. Este valor encontra-se um pouco fora da gama de valores obtidos por nós no intervalo II. Tal facto pode dever-se a não ter sido realizada a análise a acima de 80 K. Além disso, o facto de o valor de E_a , obtido no intervalo I, ser bastante pequeno, significa que poderá existir um efeito de túnel, entre estes dois níveis. Sendo assim, a ocupação do nível 2,850 eV é dada pela equação 2.12, em vez da de 2.11.

Observa-se ainda que o ajuste efectuado à banda 2,2788 eV, com apenas uma função do tipo lorentziana, não é o mais correcto (locais assinalados por setas na figura 4.17a). Na realidade, o melhor ajuste é conseguido com duas funções do mesmo tipo (figura 4.17b).

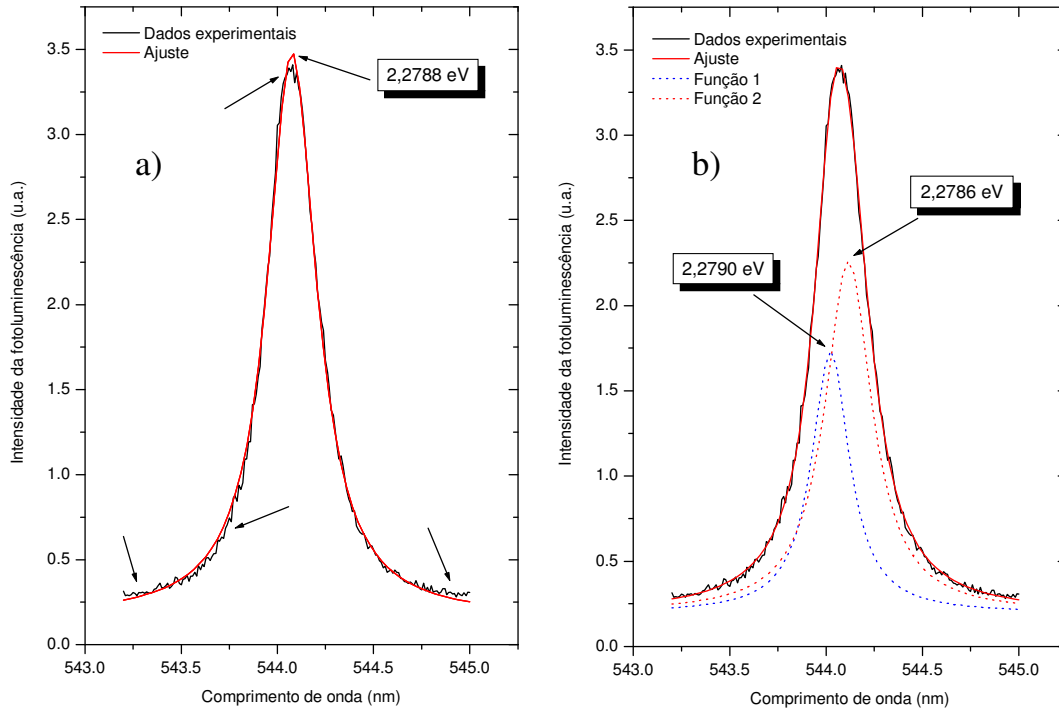


Figura 4.17 Ajuste da emissão 2,2788 eV, a 13 K, para: a) uma função do tipo lorentziana; b) duas funções do tipo lorentzianas (2,2790 eV e 2,2786 eV).

Uma vez que a banda não sofre qualquer alteração na sua forma com a temperatura, mas apenas um desvio para menores energias, como é típico das linhas de zero fonões em diamante, podemos concluir que não há termalização entre as duas linhas. Podemos assim concluir que as emissões 2,2786 eV e 2,2790 eV têm origem na separação de níveis no estado fundamental, com uma separação de 0,4 meV.

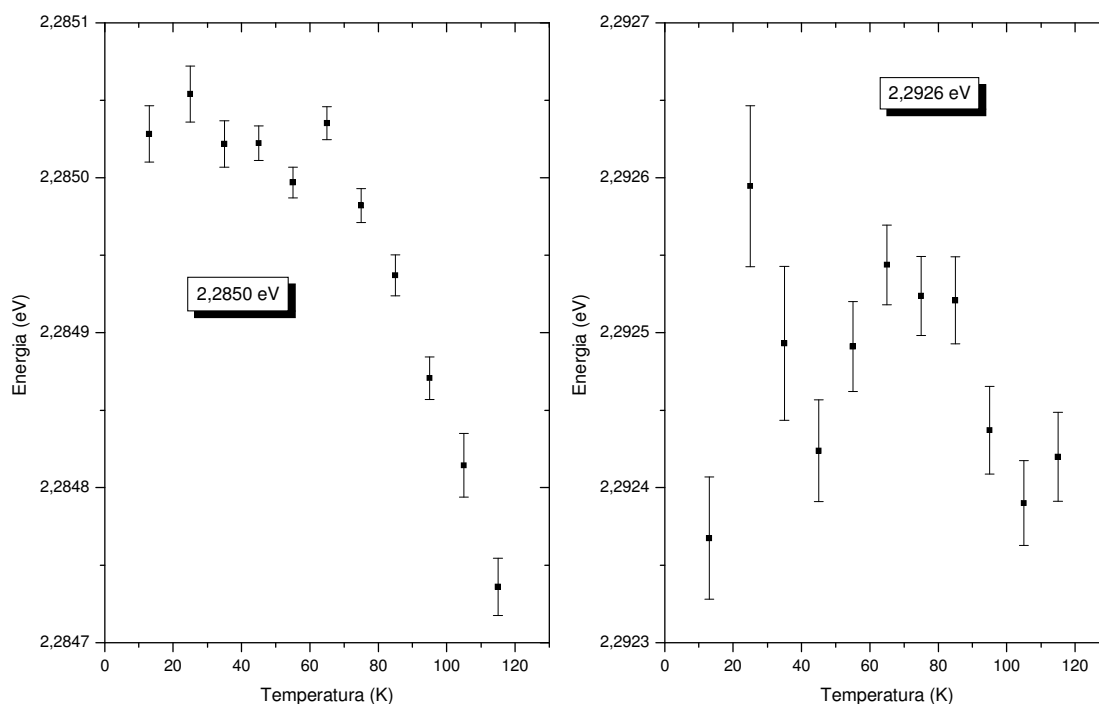


Figura 4.18 Influência da temperatura na energia das emissões 2,2850 eV e 2,2926 eV, do centro 2,277 eV.

Relativamente às emissões 2,2850 eV e 2,2926 eV, os gráficos da figura 4.18 mostram a variação da sua energia com a temperatura. Apesar de estas serem significativamente menos intensas, observa-se um comportamento semelhante da 2,2850 eV, quando comparado com a emissão dominante. Observa-se em todas as emissões um desvio para mais baixas energias, a partir dos 60 K. A fraca intensidade e resolução espectral da linha 2,2926 eV não nos permite tirar conclusões sobre a forma como varia com a temperatura. Contudo, supondo que esta linha tem origem no mesmo centro, podemos considerar o seu comportamento semelhante ao das outras. Assim, se as emissões observadas forem o resultado de transições electrónicas de estados excitados do mesmo

centro para o estado fundamental, formado por dois níveis, cada emissão será constituída por duas muito próximas.

Apesar de o centro 2,277 eV, nos diamantes aqui estudados, apresentar uma intensidade de fotoluminescência bastante razoável, não foi possível obter toda a informação sobre as transições electrónicas que ocorrem entre os estados excitado e fundamental. No entanto, os resultados apontam para que este centro seja mais complexo do que até ao momento foi considerado. De acordo com os resultados obtidos, apresentamos um modelo que explica as emissões observadas (figura 4.19). Cada emissão I1, I2 e I3 são, na realidade, compostas por duas muito próximas em energia, como resultado do desdobramento do estado fundamental. O efeito do campo cristalino pode explicar o desdobramento do estado fundamental, contudo, este modelo para o centro 2.277 eV pode ser bem mais complexo se considerarmos as várias possibilidades de transição entre níveis electrónicos de diferentes multiplicidades de spin.

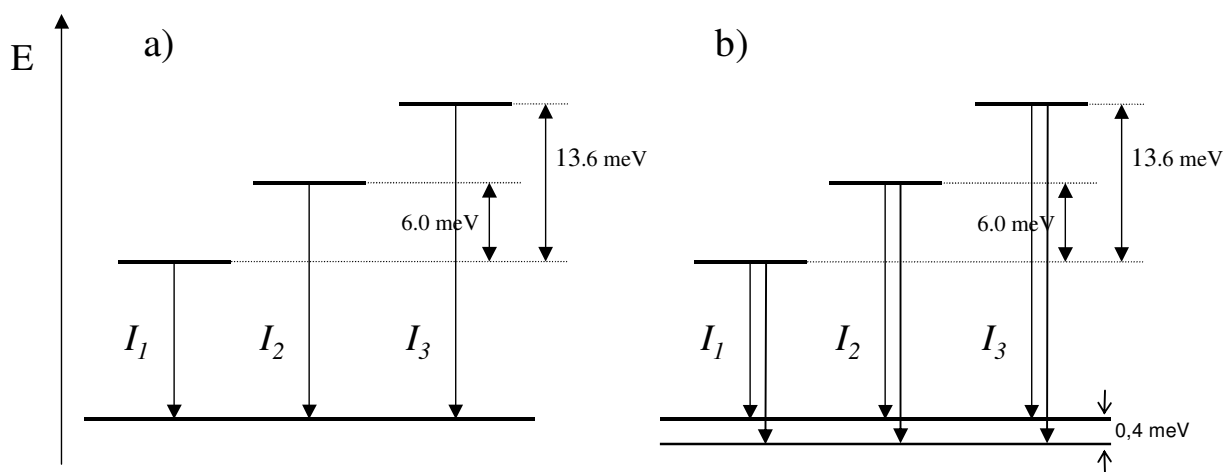


Figura 4.19 Modelos para as transições electrónicas que ocorrem no centro 2,277 eV:

a) referência [20]; b) este trabalho.

Referências

- [1] A. T. Collins, P. M. Spear, *J. Phys. D*, 15 (1982) L183.
- [2] S. C. Lawson, H. Kanda, M. Sekita, *Philos. Mag. B*, 68 (1993) 39.
- [3] G. Davies in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 13 Ed. P. W. Philips and P. A. Turner (New York Marcel Dekker, 1977) 1-43.
- [4] M. Lax, E. Burstein, *Phys. Rev.* 97 (1955) 39.
- [5] S. R. Boyd, I. Kiflawi, G. S. Woods, *Phil. Mag. B* 69 (1994) 1149.
- [6] S. R. Boyd, I. Kiflawi, G. S. Woods, *Phil. Mag. B* 72 (1995) 351.
- [7] S. C. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt, M. E. Newton, *Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 6171.
- [8] C. D. Clark, S. T. Davey, *J. Phys. C*, 17 (1984) 1127.
- [9] J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang, M. K. Bowman, *Phys. Ver. B* 41 (1990) 3905
- [10] S. C. Lawson, H. Kanda, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3967
- [11] S. C. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt, M. E. Newton, *Extended Abstracts De Beers Diamond Conference*, 1997, Bristol, paper 34
- [12] R. Erz, W. Diitter, K. Jung, H. Ehrhardt, *Diamond and Relat. Mater.* 4 (1995) 469.
- [13] B. Dischler, C. Wild, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Physica B* 185 (1993) 217.
- [14] K. MacNamara, B. Williams, K. Gleason, B. E. Scruggs, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2466.
- [15] D. L. Dorset, *Proc. Nati. Acad. Sci. USA*, Vol. 87 (1990) 8541.
- [16] W. P. Zhang, D. L. Dorset, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 28 (1990) 1223.
- [17] I. Kiflawi, A. Mainwood, H. Kanda, D. Fisher, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16719.
- [18] D. Fisher, S. C. Lawson, *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 299
- [19] B. Schrader, Weiheim, VCH, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications* (1995).
- [20] S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato, A. T. Collins, *J. Appl. Phys.* 79 (8) (1996) 4348
- [21] A. T. Collins, M. Stanley, *J. Phys. D* 18 (1985) 2537.
- [22] A. T. Collins, *J. Phys. C* 13 (1980) 2641.

Capítulo 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: FILMES CVD

5.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentados e analisados os resultados da deposição de diamante CVD em substratos de cobalto de elevada pureza, utilizando o método MPCVD.

Como principal objectivo, pretende-se incorporar o cobalto na rede cristalina dos filmes. Para tal, foi necessário encontrar primeiro as condições experimentais adequadas que possibilitam o crescimento de filmes relativamente espessos e com boa qualidade cristalina. Foram aplicadas as técnicas experimentais de análise, referidas no capítulo 2. Em particular, a microscopia electrónica de varrimento (MEV) e a difracção de raios-X (DRX), associadas à dispersão Raman, permitiram efectuar a caracterização morfológica e estrutural dos filmes. A aquisição dos espectros FTIR e o estudo da fotoluminescência possibilitaram a caracterização óptica dos filmes relativamente à presença de defeitos opticamente activos.

5.2 Parâmetros de deposição e crescimento dos filmes

Na tabela 5.1 encontram-se os valores dos parâmetros de deposição utilizados.

Tabela 5.1 Parâmetros de deposição dos filmes de diamante obtidos em substratos de cobalto de elevada pureza

	Subida + Nucleação							Crescimento								
Filme	H₂	CH₄	O₂	Temp.⁷	MW	Pressão	Tempo	H₂	CH₄	O₂	Ar	Temp.²	MW	Pressão	Tempo	Espessura⁸
Ref.	sccm	Sccm	Sccm	(°C)	(W)	(Torr)	(min.)	sccm	Sccm	sccm	sccm	(°C)	(W)	(Torr)	(horas)	(µm)
Co1	470	35	-	185	1900	90	15	400	22	-	-	185	1900	90	1	SF
Co2	470	35	-	220	2200	90	15	400	24	-	-	220	2200	90	1	SF
Co3	470	35	-	226	2000	90	15	470	25	-	-	226	2000	90	2.5	6
Co4	470	35	-	232	2200	90	7+15	470	25	-	-	230	2400	90	5	18
Co5, Co6	470	35	-	243	2500	90	10+10	470	25	-	-	237	2500	90	25	65
Co7																
Co8, Co9	470	35	-	243	2500	90	10+10	470	25	-	-	237	2500	90	68	190
Co10, Co11																
Co12, Co13																

⁷ Este valor é medido alguns centímetros abaixo do substrato, não sendo por isso o valor real da temperatura de crescimento do filme.

⁸ A espessura dos filmes foi estimada tendo em conta as observações realizadas por MEV.

Refira-se que, nas tentativas de deposição definidas por Co1 e Co2, foi utilizado um suporte para o substrato, conhecido por suporte *quente*, dado que o seu desenho possibilita deposições de filmes a temperaturas (entre 400 a 600 K) mais altas, comparativamente a um outro suporte, conhecido como suporte *frio*. Contudo, o suporte quente acabou por ser abandonado nas tentativas seguintes, dado não se ter verificado qualquer evidência da formação de um filme contínuo. Foram apenas observadas, nestes substratos, pequenas zonas onde é evidente a formação de cristais de diamante (figura 5.1).

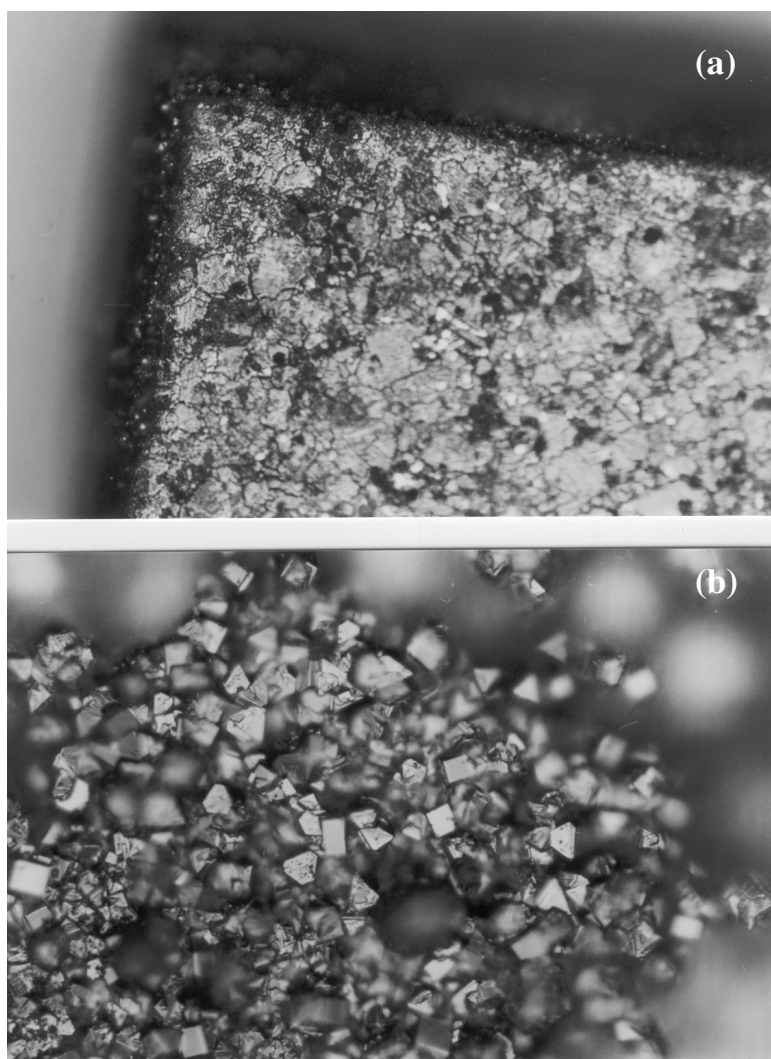


Figura 5.1 Fotografias obtidas num microscópio óptico da superfície de crescimento da amostra: (a) Co1 (ampliação 20x); (b) Co2 (ampliação 100x).

Nas tentativas que se seguiram, foi utilizado o suporte *frio*, tendo-se conseguido obter filmes bastante homogêneos e com diferentes espessuras (filmes Co3 a Co13). Além disso, verificou-se que, para essas deposições e imediatamente após o arrefecimento dos substratos até à temperatura ambiente, os filmes auto-separaram-se dos respectivos substratos. Este acontecimento é frequentemente observado em certos substratos metálicos [1-4] e pode ser explicado pela fraca aderência do filme e pelo enorme coeficiente de expansão térmica do substrato, comparado com o do diamante ($13,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $0,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente).

5.3 Caracterização dos filmes

5.3.1 Morfologia

Como foi referido no primeiro capítulo, a deposição de diamante CVD origina quase sempre filmes policristalinos com um crescimento típico em colunas com diferentes orientações cristalográficas. A morfologia resultante é bastante variada e dependente das condições de crescimento, como sejam os gases de deposição e a temperatura do substrato. Aqui procuraremos caracterizar a morfologia dos filmes obtidos, e ainda compreender a importância dos parâmetros de deposição no aspecto final dos filmes.

5.3.1.1 Análise MEV

Nas figuras que se seguem, são apresentadas imagens MEV para alguns dos filmes. Estas imagens incluem observações efectuadas na superfície superior e secção transversal dos filmes. É evidente, na figura 5.2, o aumento da espessura do filme com o tempo de deposição. Além disso, observa-se a formação típica do crescimento em colunas, indubitavelmente associado ao aumento do tamanho dos cristais (grãos) com o tempo de deposição - situação ilustrada pela figura 5.3. Como mostra a tabela 5.2, os filmes apresentam taxas de crescimento semelhantes.

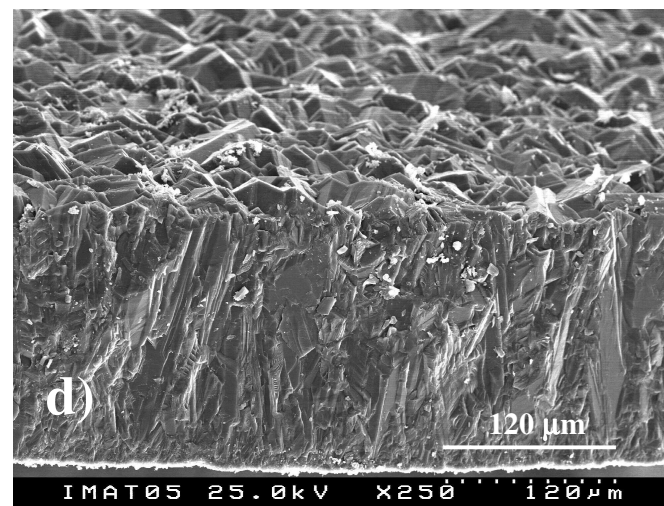
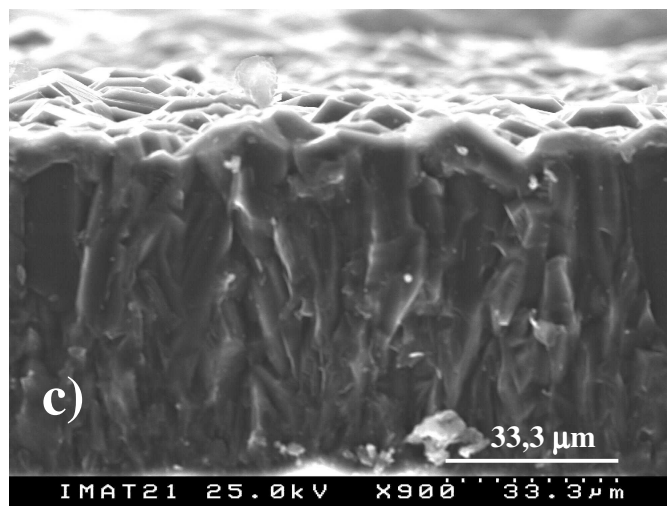
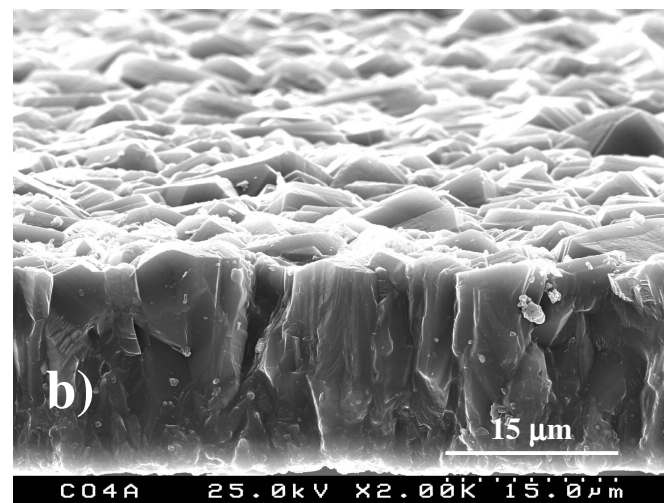
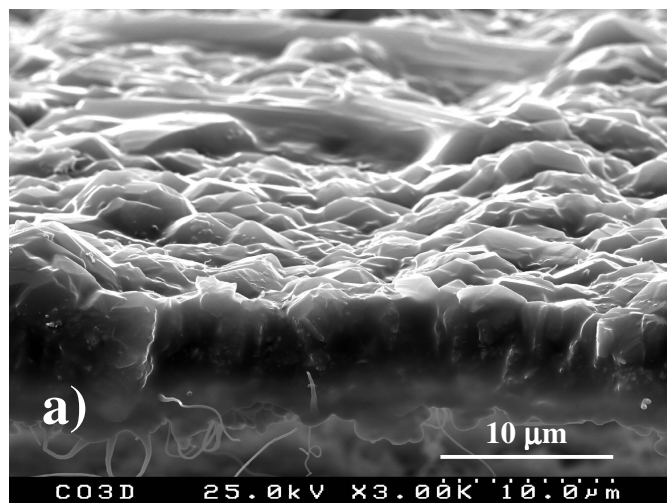


Figura 5.2 Imagens MEV da secção transversal dos filmes: a) Co3, b) Co4, c) Co6 e d) Co8.

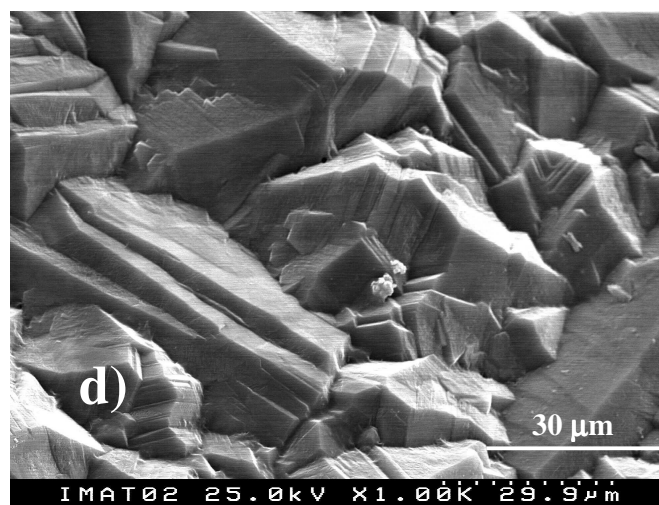
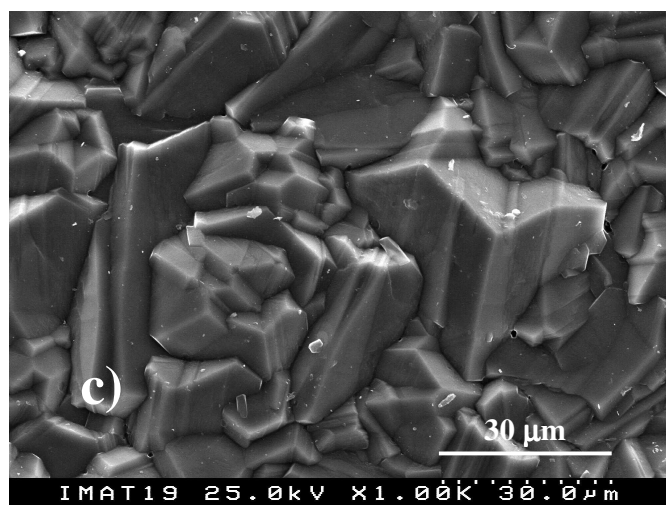
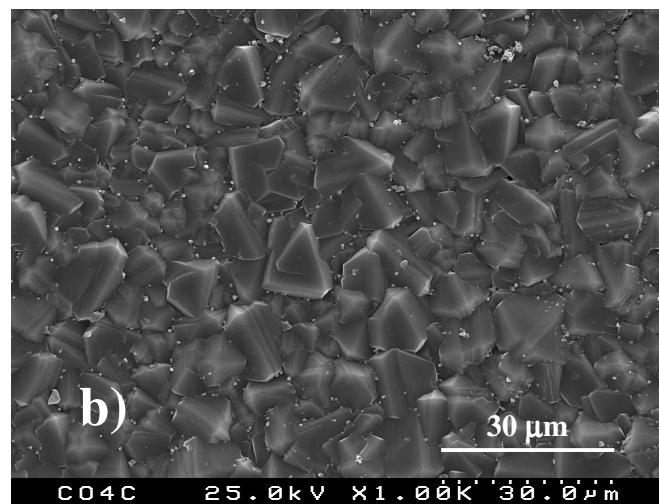
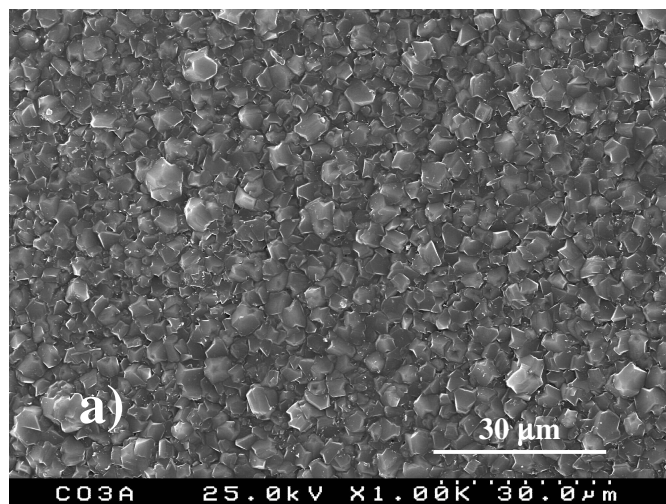


Figura 5.3 Imagens MEV da superfície superior dos filmes: a) Co3, b) Co4, c) Co6 e d) Co8.

Tabela 5.2 Tempo de deposição, espessura e taxa de crescimento dos filmes de diamante CVD, obtidos em substratos de cobalto de elevada pureza.

Filme Ref.	Tempo (h)	Espessura (μm)	Taxa de crescimento ($\mu\text{m} / \text{h}$)
Co3	3	6	2,0
Co4	5	18	3,6
Co6	25	65	2,6
Co8	68	190	2,8

5.3.1.2 Análise DRX

Na figura 5.4 representam-se os espectros DRX dos filmes Co4, Co6 e Co8. A baixa espessura do filme Co3 não permitiu que o mesmo fosse analisado.

Esses espectros mostram claramente os picos de difracção característicos dos planos (111), (220) e (311) do diamante para 2θ igual a 43.9° , 75.3° e 91.5° , respectivamente. Observa-se, para o filme Co4, uma orientação preferencial segundo os planos (111), enquanto que os filmes Co6 e Co8 são caracterizados por uma mistura de planos (111), (220) e (311), com maior predominância no filme mais espesso. De facto, apesar de os filmes Co6 e Co8 terem sido obtidos com parâmetros de deposição idênticos, variando apenas o tempo de deposição, observa-se uma mudança da morfologia (111) para (220) no filme Co8. Uma explicação pode estar na alteração dos defeitos incorporados no filme. Como nestes dois filmes, a intensidade do pico associado aos planos (111) é praticamente igual, a referida alteração de morfologia deverá ocorrer em torno dos 65 μm de espessura.

5.3.2 Dispersão Raman

O facto de todos os filmes se terem separado dos respectivos substratos, após o arrefecimento até à temperatura ambiente, revela a sua fraca aderência ao substrato. Além disso, como estes substratos são grandes catalisadores da grafite nas condições em que normalmente ocorre a deposição de filmes CVD, espera-se encontrar grafite na superfície que está em contacto com o substrato. Para confirmar esta ideia, foram realizadas análises micro-Raman na superfície inferior dos respectivos filmes (figuras 5.5). Tal como previsto,

este gráfico mostra que a primeira fase do crescimento dos filmes é caracterizada pela formação de grafite (bandas G e D).

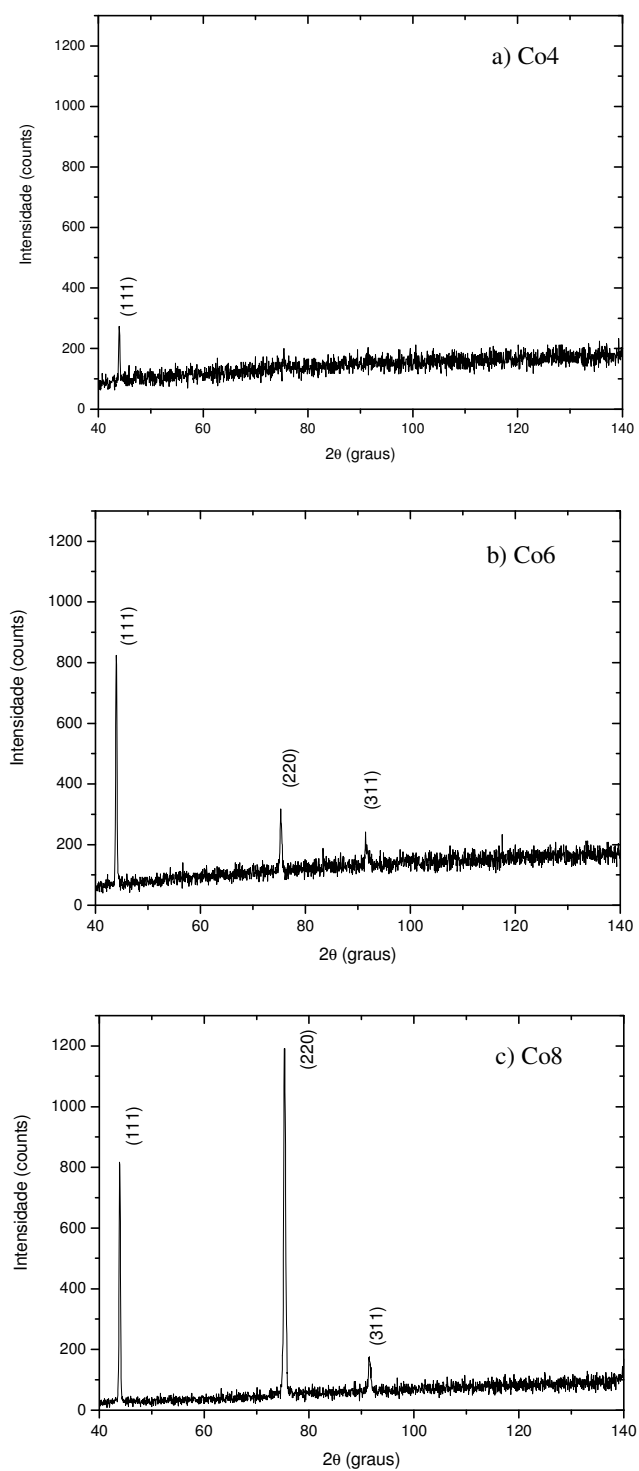


Figura 5.4 Espectros DRX dos filmes: a) Co4, b) Co6, c) Co8.

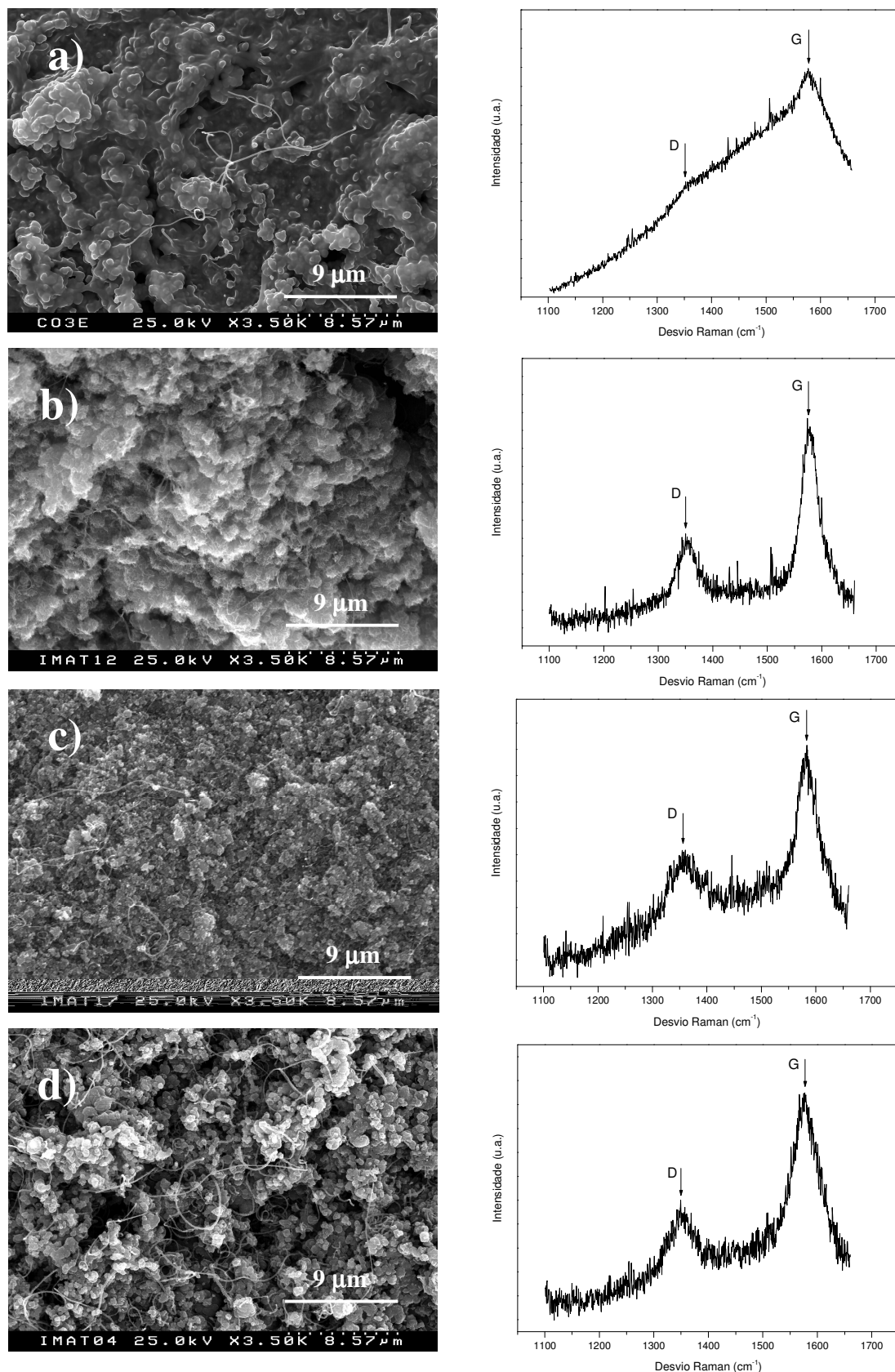


Figura 5.5 Análise micro-Raman efectuada na superfície de contacto do filme com o substrato, para os filmes: a) Co3, b) Co4, c) Co6 e d) Co8.

As superfícies de crescimento dos filmes foram também submetidas à mesma análise, com o objectivo de identificar a sua qualidade cristalina. Um espectro típico dos filmes (figura 5.6), mostra o pico Raman do diamante a 1332 cm^{-1} , assim como uma banda larga, com máximo a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, associada à fase carbono amorfo. Para cada um destes espectros, obtivemos a posição (A) e a largura a meia altura (B) do pico Raman do diamante, assim como a intensidade integrada das componentes diamante (I_D) e não-diamante (I_C). Foram ainda calculados os factores de qualidade FOM (eq. 2.3) e Q (eq. 2.4) (tabela 5.3).

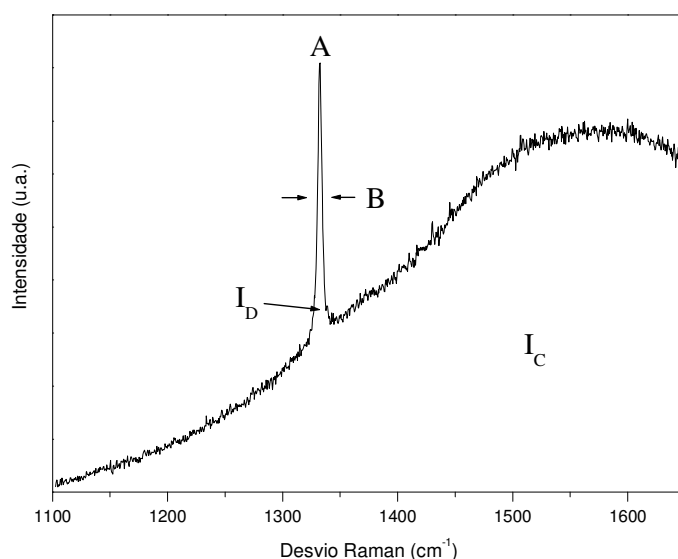


Figura 5.6 Espectro micro-Raman típico, obtido no centro da superfície de crescimento dos filmes Co3, Co4, Co6 e Co8. Indicação dos parâmetros posição (A) e largura a meia altura (B) do pico Raman do diamante. Intensidade integrada das componentes diamante (I_D) e não-diamante (I_C).

Tabela 5.3 Resultados da análise Raman, efectuada na superfície de crescimento dos filmes Co3, Co4, Co6 e Co8.

Filme	FOM (%)	Q (%)	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})
Co3	2	82	1332,4	4,5
Co4	11	96	1332,9	4,3
Co6	20	98	1332,1	3,2
Co8	23	99	1333,4	5,4

Os valores apresentados na tabela 5.3 indicam uma melhoria da qualidade cristalina dos filmes com o aumento da espessura. Este facto é devido ao aumento do tamanho médio das cristalites como resultado do aumento da espessura do filme. Com a excepção do Co6, todos os filmes apresentam desvios da posição do pico Raman do diamante. Isto é indicação de tensões residuais presentes nos filmes, com valores estimados⁹ de (0,25-0,33) GPa e (0,39-0,52) GPa para as amostras Co4 e Co8, respectivamente. Estas tensões poderão dever-se, por um lado, ao aumento do tamanho das cristalites, por outro ao aparecimento de outros planos cristalográficos dominantes, tal como comprovam os espectros DRX da figura 5.4.

5.3.3 Análise EDS

Para além do esperado pico associado ao carbono, os espectros EDS da figura 5.7 comprovam a existência de cobalto em ambas as superfícies do filme Co3. É ainda detectado o pico associado ao silício na superfície de crescimento.

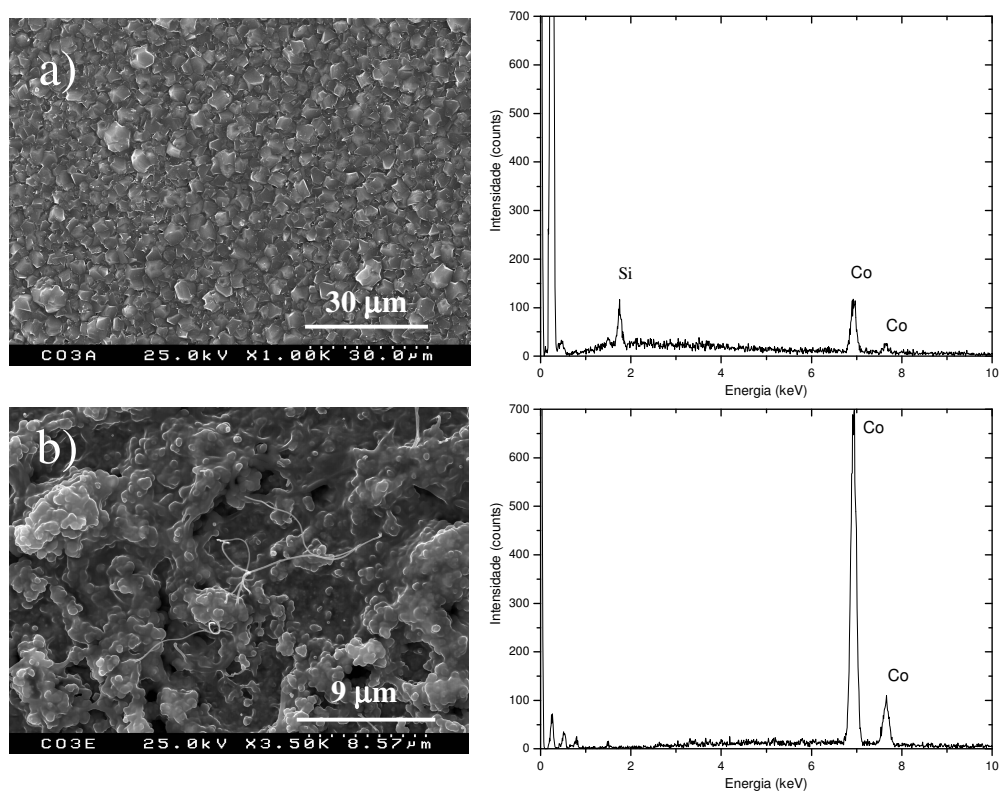


Figura 5.7 Análise EDS efectuada na superfície: a) de crescimento e b) inferior, do filme Co3.

⁹ Tendo em conta taxas de desvios de $+(2,7-3,6)\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [5, 6].

A origem deste silício pode ser explicada pela contaminação da câmara de deposição do reactor. De facto, este equipamento é frequentemente utilizado para depositar filmes de diamante em substratos de silício. As janelas de quartzo da própria câmara também podem ser uma fonte de silício.

Verifica-se que a superfície inferior do filme contém uma quantidade de cobalto substancialmente superior àquela encontrada na superfície de crescimento. Analisando áreas constantes da sua secção transversal (figura 5.8), podemos saber como evolui a presença do cobalto e do silício ao longo da espessura do filme (figuras 5.9 e 5.10).

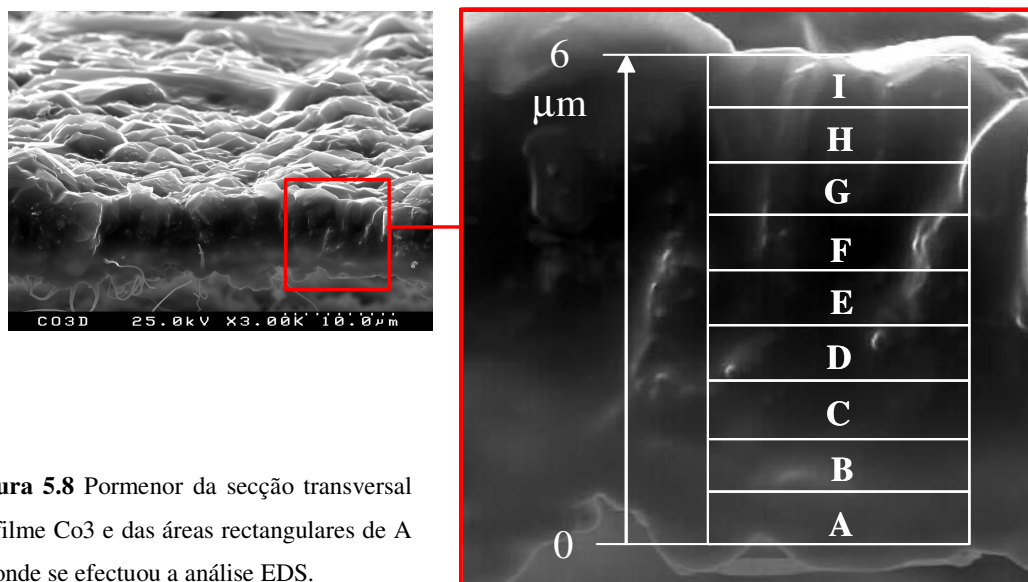


Figura 5.8 Pormenor da secção transversal do filme Co3 e das áreas rectangulares de A a I onde se efectuou a análise EDS.

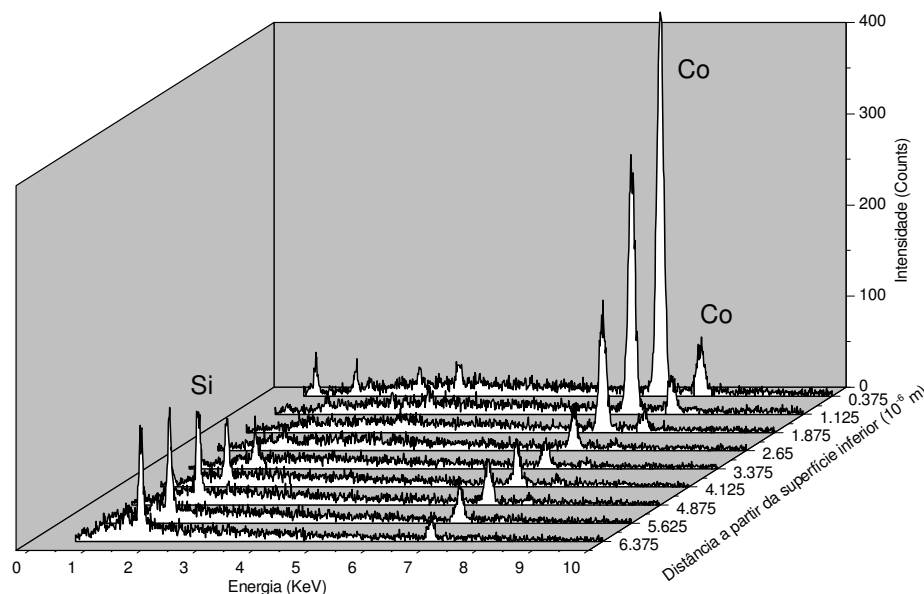


Figura 5.9 Espectros EDS obtidos ao longo da secção transversal do filme Co3.

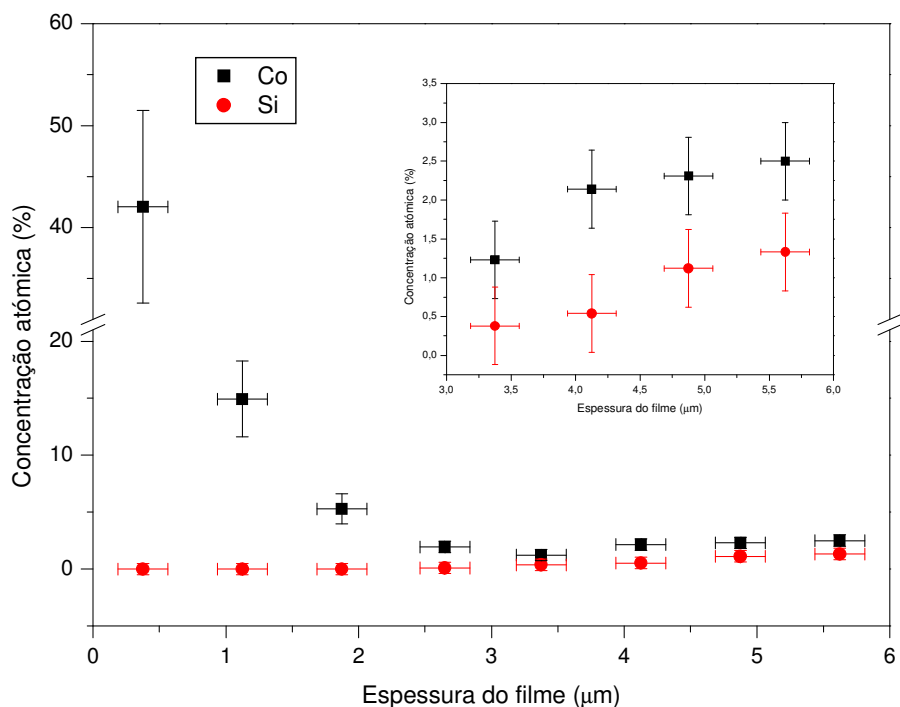


Figura 5.10 Concentrações atômicas de cobalto e silício ao longo da secção transversal do filme Co₃.

Não obstante os valores apresentados no gráfico anterior serem simples estimativas, a sua repetição sistemática em diferentes amostras permite-nos afirmar, com alguma segurança, que a quantidade de cobalto presente no filme diminui ao longo da sua secção transversal, no sentido do seu crescimento. Além disso, o gráfico indica que o silício não se encontra apenas na superfície de crescimento, mas também no interior do filme, podendo ser detectado pelo equipamento de EDS, logo a partir dos 3 μm de espessura. A partir desta espessura, observa-se igualmente um aumento da concentração de cobalto que acompanha a tendência de aumento da concentração de silício. Estes factos podem ser explicados da seguinte maneira:

1 - a difusão de carbono no substrato origina uma camada, composta por grafite e cobalto, e estimada em cerca de 3 μm de espessura. Nesta camada, a concentração de cobalto diminui gradualmente;

2 – o facto de se detectar cobalto na região do filme de diamante propriamente dita (acima dos 3 μm) significa que este elemento, efectivamente, passa do substrato para o filme, muito provavelmente através de um processo de difusão e/ou agregação.

Efectivamente, acima dos 3 μm , a quantidade de Co está co-relacionada com a de Si, o que sugere uma agregação dos dois elementos no filme.

Existe também a possibilidade de se formarem silicetos de cobalto nas FG (como o CoSi, o CoSi_2 e o Co_2Si), pois são termodinamicamente estáveis nas temperaturas típicas de deposição dos filmes [7, 8]. Estes silicetos podem também ser sintetizados por técnicas CVD, como a deposição a partir de gases contendo silício (SiH_4) e cobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) [9]. Estes silicetos foram já bem estudados experimentalmente [10-13], conhecendo-se detalhadamente as diferentes fases pelas quais o sistema Co/Si passa durante o processo de síntese. Além disso, estudos teóricos mostraram ser energeticamente favorável a formação dos referidos silicetos a partir do cobalto e do silício [14]. Assim, pensamos que estes compostos se encontram incorporados no filme, visto que temos cobalto e silício no interior do reactor.

A figura 5.11 mostra que o filme Co3 é o único a apresentar quantidades significativas de silício e cobalto, na superfície de crescimento. De facto, as observações efectuadas tanto na superfície de crescimento, como na secção transversal dos filmes mais espessos, não permitem confirmar a presença do silício e do cobalto para espessuras acima dos 7-8 μm . Contudo, isto não significa que não possa existir aí qualquer um desses elementos, mas unicamente que os mesmos se encontram abaixo do limite de detecção do equipamento.

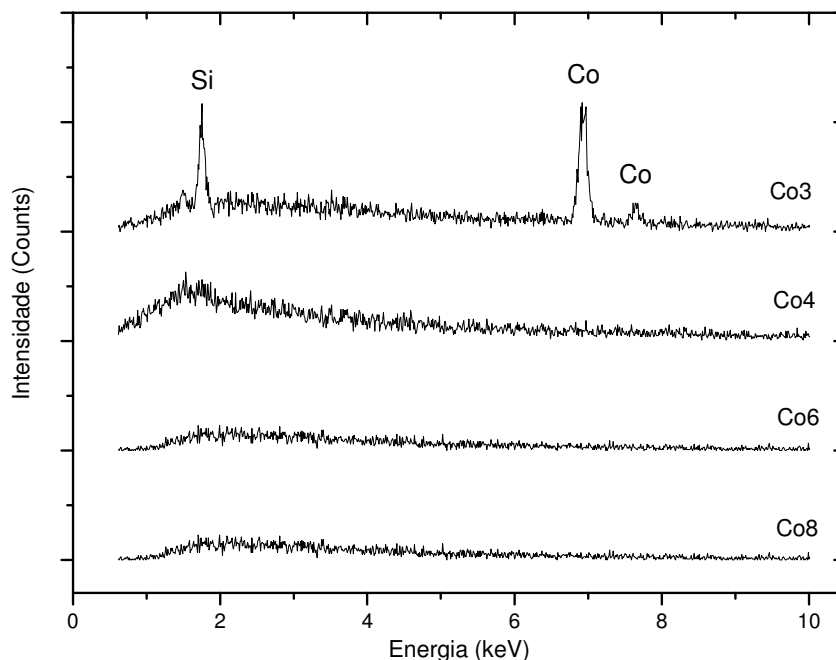


Figura 5.11 Espectros EDS típicos obtidos na superfície de crescimento dos filmes da tabela 5.1.

5.4 Inclusões de cobalto

Apesar de os espectros EDS apresentados comprovarem a incorporação de cobalto em alguns dos filmes obtidos, pouco nos dizem como esse cobalto está incorporado e que mecanismo ou mecanismos originam a sua inclusão durante o processo de deposição.

As baixas temperaturas de crescimento, características dos filmes de diamante CVD, juntamente com a elevada densidade atômica e as fortes ligações covalentes dos átomos de carbono no diamante, limitam o número das possíveis maneiras de introduzir o cobalto neste tipo de materiais. De facto, e como foi visto no capítulo 1, a temperaturas relativamente baixas e em materiais policristalinos, o processo de difusão deve ocorrer predominantemente através das FG. Sendo assim, procuraremos incidir agora o estudo da detecção do cobalto nestas regiões. Eventuais alterações na morfologia e composição química das FG durante os vários períodos de crescimento dos filmes poderão ajudar a esclarecer e a compreender a forma (ou as formas) como o cobalto é incorporado.

Numa primeira abordagem, foram obtidas algumas imagens MEV da superfície dos filmes. Nos filmes Co3 e Co4, estas imagens revelam a presença de aglomerados que posteriormente foram identificados como sendo cobalto, através de EDS (figura 5.12).

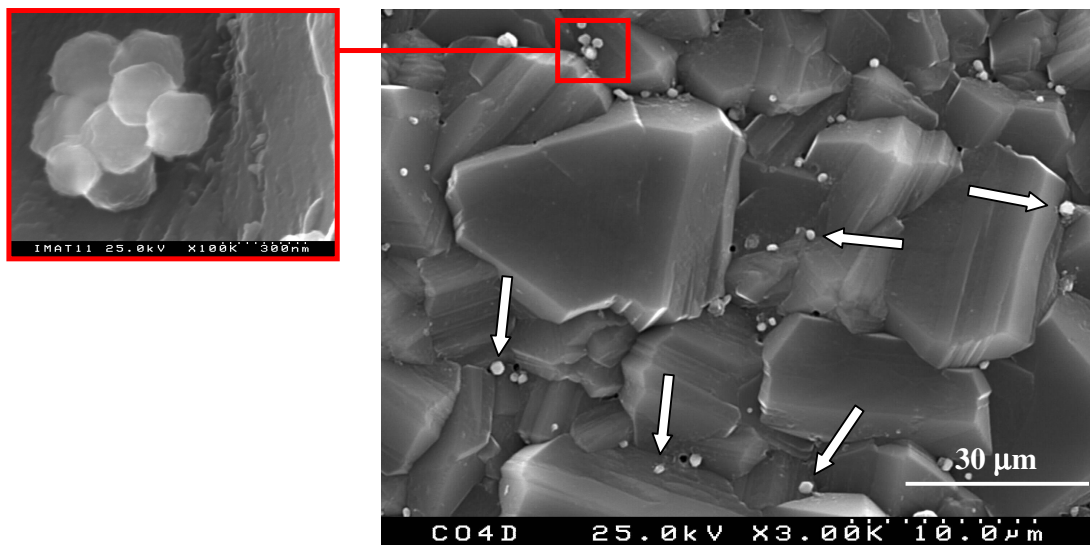


Figura 5.12 Imagem MEV característica da superfície de crescimento do filme Co4 com os referidos aglomerados de cobalto. Ampliação de um desses aglomerados.

No entanto, com uma simples limpeza com uma solução de acetona e sob ultrasons, foi possível remover estes aglomerados, o que demonstra a sua fraca ligação química aos átomos de carbono da superfície do filme. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores sobre o crescimento de filmes de diamante em substratos de carboneto de tungsténio com cobalto (WC-Co), sem o recurso a qualquer pré-tratamento [15, 16].

A observação destes aglomerados na superfície dos filmes mais finos (Co3 e Co4) pode eventualmente ser explicada pela agregação do cobalto presente no plasma. De facto, durante o processo de deposição dos filmes, observa-se um escurecimento das janelas do reactor, situação que é explicada pela passagem do cobalto do substrato para o plasma e depois deste para as janelas e paredes do reactor. Os valores da pressão vapor do cobalto para as temperaturas normais de deposição situam-se entre os 10^{-8} e 10^{-7} Torr [17]. Para uma pressão de 90 Torr na câmara do reactor, estes valores correspondem a concentrações de cobalto no plasma de aproximadamente 1 e 10 ppb, respectivamente. Contudo, estes valores são demasiadamente baixos para explicar os efeitos observados nas janelas do reactor e na superfície dos filmes. Deve pois existir um outro processo que remove o cobalto da superfície do substrato. Uma possível explicação pode estar no efeito do hidrogénio atómico e/ou dos radicais de carbono durante a fase de nucleação, ao remover da superfície do substrato o cobalto não ligado. Também pode acontecer um efeito de *sputtering* como resultado de colisões de radicais de carbono com o substrato.

Nas imagens MEV ampliadas da superfície dos filmes, são observados pequenos pontos escuros (PE), exclusivamente nas fronteiras de grão que se mantêm mesmo quando estes são limpos quimicamente (figura 5.13).

Analisando em pormenor as imagens SEM dos outros filmes, vemos que estes PE aparecem na superfície de crescimento de todas as amostras. As imagens da figura 5.14 mostram como os PE se encontram distribuídos nos filmes. É evidente uma forte diminuição da densidade destes pontos com o aumento da espessura do filme. Na tabela 5.4 apresentamos valores para a densidade superficial (σ) e para o diâmetro dos referidos pontos. Os valores apresentados resultam de uma média de várias medições efectuadas em áreas idênticas e em zonas distintas dos filmes.

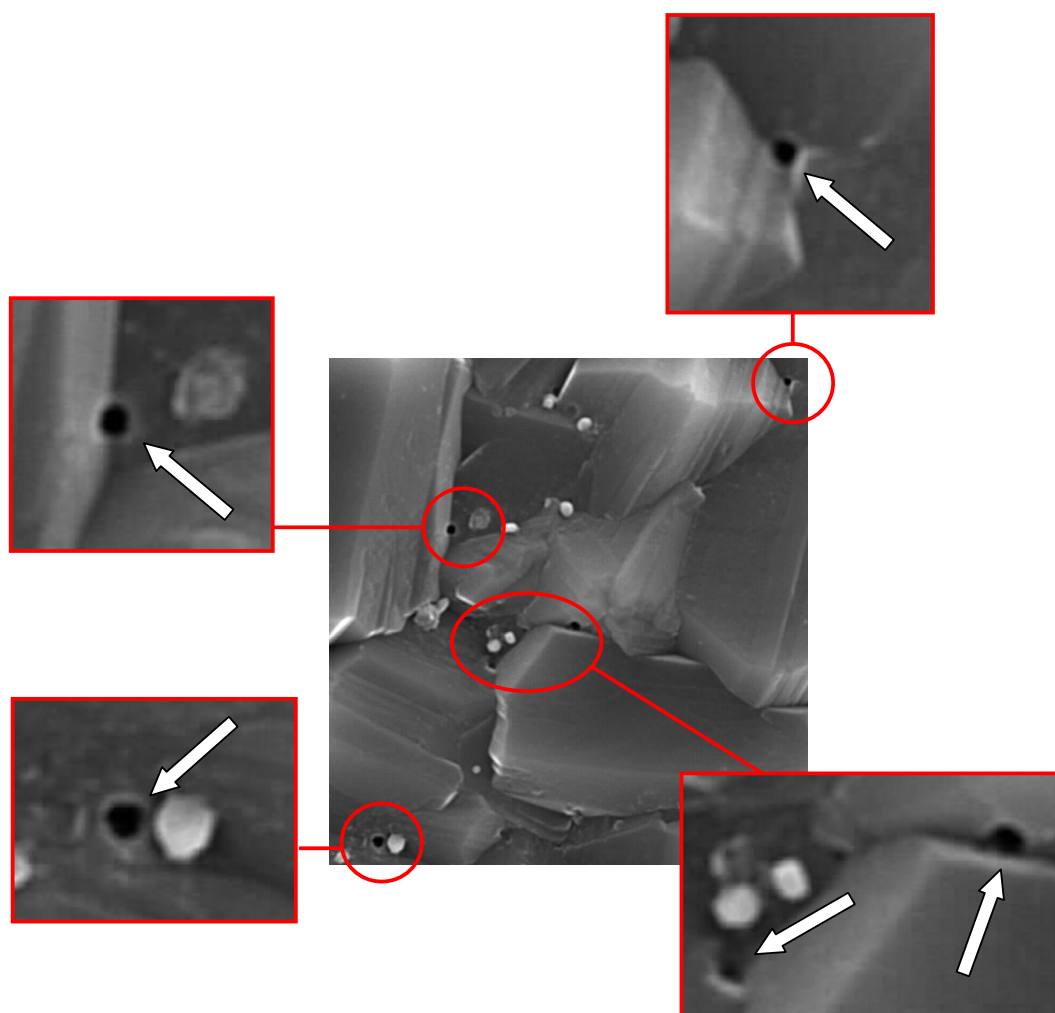


Figura 5.13 Imagem MEV da superfície de crescimento do filme Co4. Em pormenor os pequenos pontos escuros (PE) observados nas fronteiras de grão.

Tabela 5.4 Características fundamentais dos PE observados na superfície de crescimento dos filmes.

Filme Ref.	Espessura (μm)	Densidade σ ($\times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)	Erro ¹⁰ $\Delta\sigma$ ($\times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)	Diâmetro ¹¹ ($\times 10^{-9} \text{ m}$)	Tamanho médio das cristalites (μm)
Co3	6	938	117	250 – 550	4
Co4	18	244	39	325 – 675	9
Co6	65	15	5	375 – 800	28
Co8	190	4	2	850 - 1000	45

¹⁰ Para o valor do erro tomou-se o maior dos desvios relativamente ao valor médio obtido para σ .

¹¹ Aqui é apresentado um intervalo de valores para o diâmetro dos pontos, visto ser possível, para um mesmo filme, encontrar pontos com diferentes diâmetros.

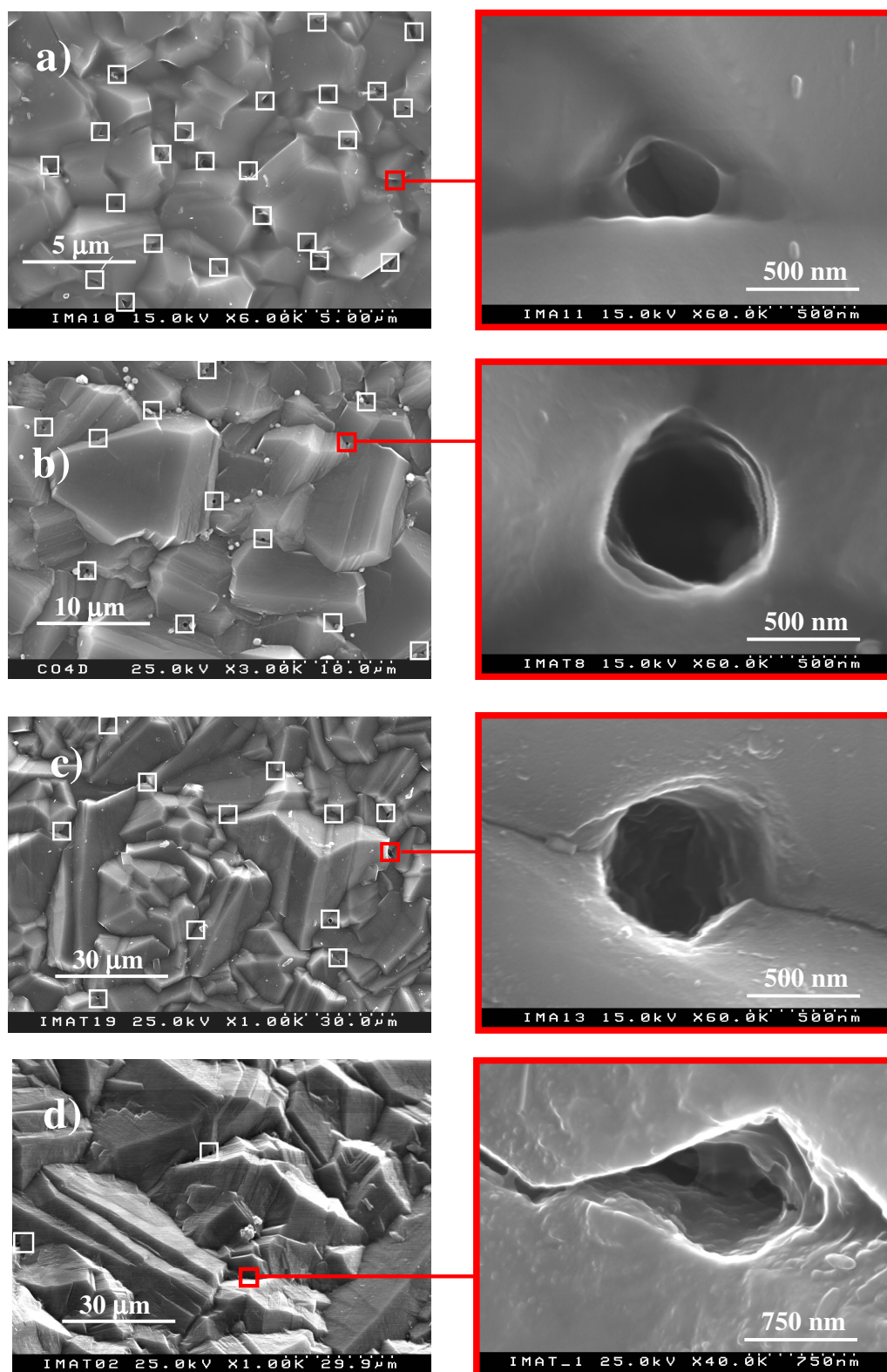


Figura 5.14 Imagens SEM da superfície de crescimento dos filmes: a) Co3; b) Co4; c) Co6 e d) Co8. À esquerda, a distribuição superficial dos PE. À direita, ampliação de um destes PE identificados por □.

Os dados da tabela 5.3 sugerem que os PE se formam no início do processo de deposição, ou seja, na fase de nucleação do diamante, onde a densidade superficial típica é da ordem de 10^8 cm^{-2} . Como se formam nas fronteiras de grão, estes pontos acompanham o crescimento das cristalites do filme. No entanto, o crescimento colunar, característico dos filmes policristalinos, origina a coalescência das cristalites dos filmes, reduzindo fortemente o número de fronteiras de grão e consequentemente o número de PE.

Na figura 5.14, a ampliação dos PE, nas diferentes fases de crescimento dos filmes, revela que estes pontos são, na realidade, canais que parecem evoluir com o crescimento. Outra característica importante destes pontos, daqui para a frente referidos como canais, diz respeito à sua forma. De facto, com o crescimento, parece existir uma tendência para que a entrada destes canais tenha uma forma cada vez mais circular (Co3, Co4 e Co6). Essa tendência pode ser o resultado da normal coalescência das cristalites que rodeiam esses canais. Contudo, nos filmes mais espessos, essa forma parece ser quebrada com o aparecimento de fracturas nas FG. Essas fracturas poderão ser o resultado de fortes tensões superficiais devido a diferentes coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o material nesses canais.

Na figura 5.15 apresenta-se o gráfico da variação da densidade (σ) destes canais em função da espessura do filme. Apesar dos poucos pontos experimentais, estes valores foram ajustados a uma função de decaimento mono-exponencial. Contudo, verifica-se que o melhor ajuste é conseguido com uma função bi-exponencial.

Sendo assim, podemos definir dois regimes distintos, caracterizados pelos parâmetros A_1 , l_{C1} e A_2 , l_{C2} , com os seguintes valores de ajuste:

$$\begin{array}{c}
 Y_0 = 0 \text{ cm}^{-2} \\
 \hline
 \begin{array}{l}
 1^\circ \text{ Regime} \quad A_1 = 1852 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \\
 l_{C1} = 8 \text{ } \mu\text{m}
 \end{array} \\
 \hline
 \begin{array}{l}
 2^\circ \text{ Regime} \quad A_2 = 26 \times 10^4 \text{ cm}^{-2} \\
 l_{C2} = 104 \text{ } \mu\text{m}
 \end{array}
 \end{array}$$

No primeiro regime, obtém-se, no início do crescimento, uma grande densidade superficial de canais (A_1). Valor esse que rapidamente se reduz para 1/e para filmes com apenas 8 μm de espessura (l_{C1}). Já o segundo regime é caracterizado, no início, por um baixo valor de σ (A_2), mas agora para uma espessura bastante superior (l_{C2}).

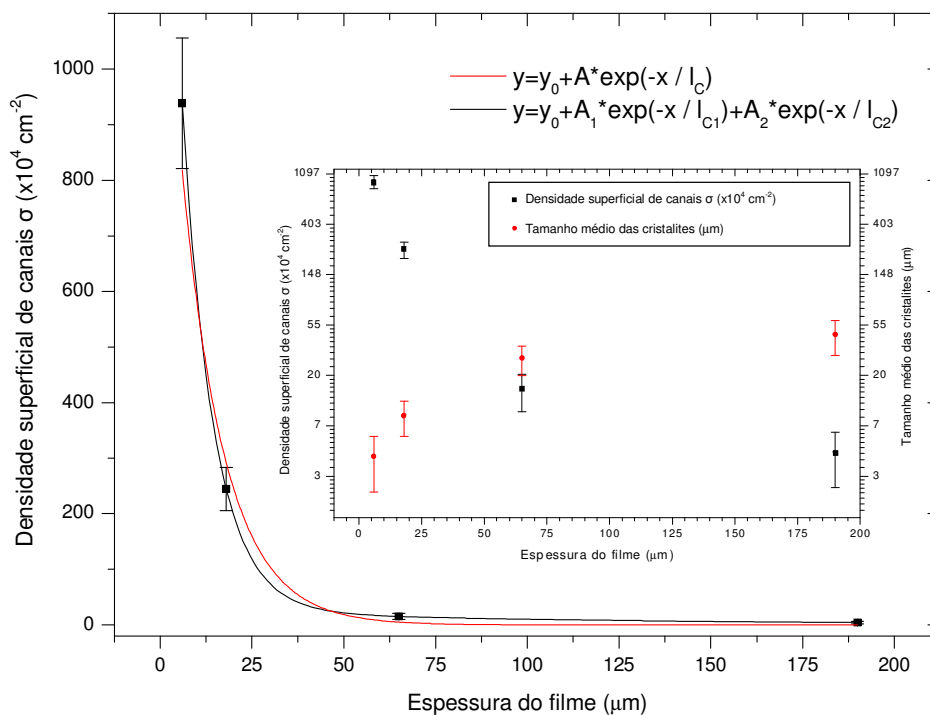


Figura 5.15 Gráfico da variação de σ em função da espessura do filme. Ajuste dos pontos experimentais a funções de decaimento mono e bi-exponencial. Inserido, o gráfico da variação de σ e do tamanho médio das cristalites em função da espessura do filme.

De acordo com a análise DRX efectuada na secção 5.3.1.2, as condições de deposição que favorecem o crescimento dos planos (111) originam filmes dentro do 1º regime (filmes Co3 e Co4). Este regime é caracterizado por uma elevada densidade σ , cujos valores diminuem rapidamente (decaimento rápido). A alteração nas condições de crescimento, mesmo pequena, origina o aparecimento de outros planos cristalográficos (filmes Co6 e Co8), mais lentos que os (111), colocando os respectivos filmes no 2º regime. Esse regime origina filmes com menos canais na sua superfície, mas permite que se mantenham para maiores espessuras (decaimento lento).

Inserido no gráfico principal da figura 5.15, vemos como σ e o tamanho médio das cristalites se correlacionam com a espessura do filme. Observa-se que a diminuição do número de canais é acompanhada por um aumento do tamanho médio das cristalites. Este facto confirma o efeito da coalescência das cristalites na diminuição da densidade σ .

5.4.1 Análise EDS

A análise EDS realizada dentro (D) e fora (F) dos canais, figura 5.16, mostra que na zona F de todos os filmes não existe qualquer indício da presença de cobalto. Contudo, na zona D, observa-se uma grande variação na concentração de cobalto com a espessura do filme, obtendo-se um valor máximo para a amostra Co4. Para além do cobalto, o silício também surge nestes filmes, no interior dos canais. O gráfico da figura 5.16 mostra como a concentração do cobalto e do silício evolui com o crescimento. Enquanto que a concentração de cobalto tem o seu valor máximo na amostra Co4, a quantidade de silício presente nos canais diminui com o aumento da espessura do filme.

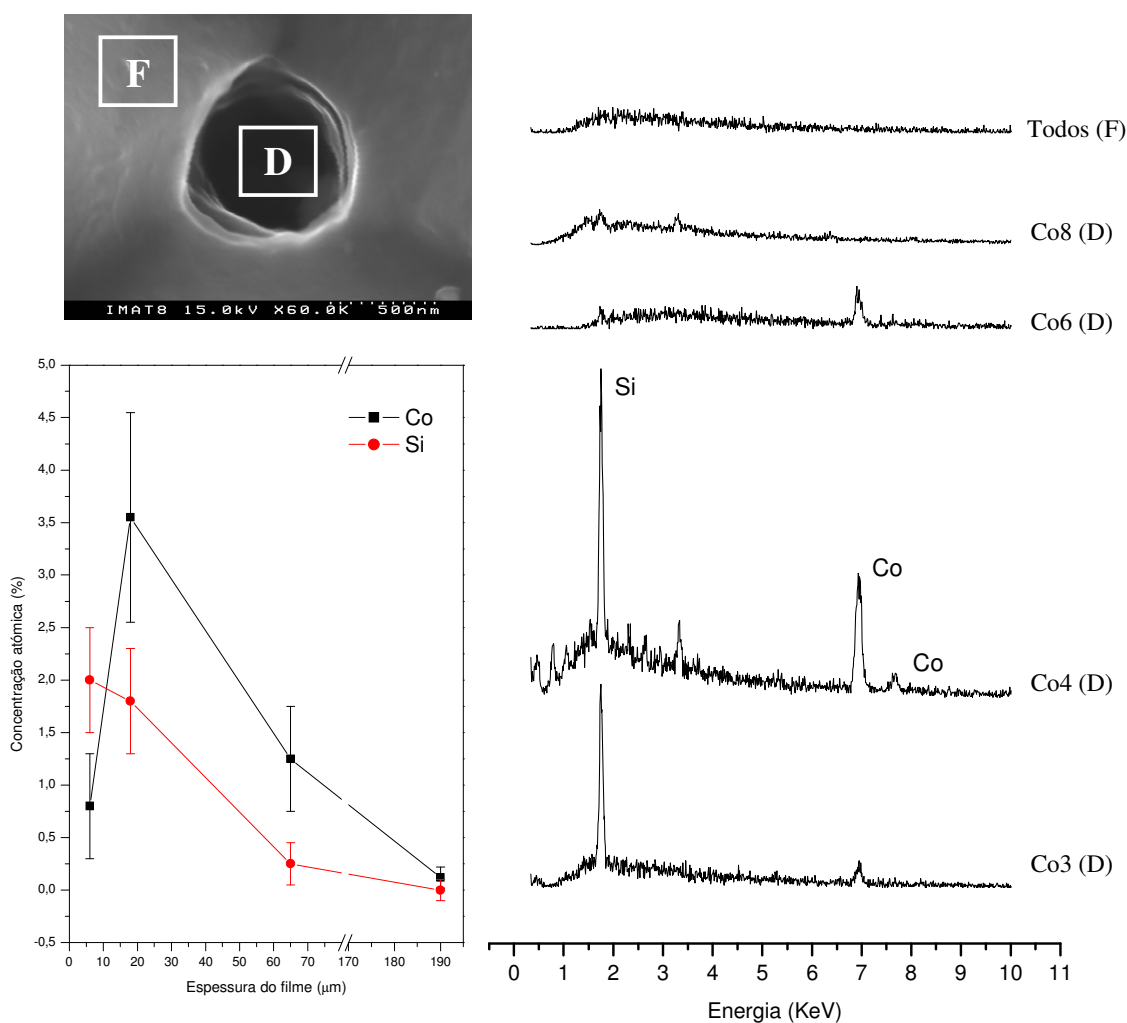


Figura 5.16 Análise EDS efectuada dentro (D) e fora (F) dos canais dos respectivos filmes.

Os planos (111), dominantes no filme Co4, podem ajudar a explicar a maior quantidade de cobalto presente neste filme. De facto, os dados apresentados apontam para que estes planos de crescimento favoreçam a difusão do cobalto através dos canais, acabando por se incorporar nas faces (111) das cristalites nas FG. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por outros autores em diamante HPHT, onde se provou que o cobalto se incorpora, predominantemente, em sectores [111] [18]. O pequeno tamanho de grão e a existência de alguma desordem cristalográfica nos estágios iniciais do crescimento podem explicar a fraca incorporação do cobalto nos canais do filme Co3. Já a baixa concentração de cobalto nos canais dos filmes Co6 e Co8 pode resultar da mudança dos planos de crescimento para (220) e (331), o que dificulta a contínua difusão do cobalto.

A presença do silício nestes canais é, mais uma vez, explicada através da agregação ao cobalto, ao formar os silicetos atrás referidos. Este processo de agregação mantém-se durante todo o crescimento do filme, desde que os canais contenham cobalto. Assim se explicam as variações semelhantes na concentração do silício e do cobalto, a partir da amostra Co4.

Assim, para além da formação de outros planos de crescimento que dificultam a difusão do cobalto através das FG, a presença de silicetos de cobalto nos canais vai funcionar também como uma barreira para a difusão do cobalto. Como resultado, a partir de uma determinada espessura do filme, os canais que se formam no início do processo de crescimento acabam por ficar vazios, como mostram as imagens MEV ampliadas dos filmes Co6 e Co8 (figura 5.14).

5.5 A importância da grafite

Os espectros Raman, apresentados na figura 5.6, mostram que a grafite se forma na interface entre o substrato e o filme. Esta camada de grafite poderia funcionar como uma barreira contra a passagem do cobalto para o filme. Contudo, os dados anteriores mostram que o cobalto passa para o filme por um processo de difusão, através de canais que se formam no início da nucleação.

Pretende-se agora compreender como estes canais se formam durante a fase de nucleação, e qual o papel da grafite na evolução dos canais ao longo do crescimento dos filmes.

O filme Co9 foi sujeito a um tratamento utilizado frequentemente para remover a grafite de filmes CVD [19-22]. O filme foi colocado na câmara do reactor, numa atmosfera de hidrogénio atómico (plasma). Fazendo uso das propriedades do hidrogénio na remoção da grafite, o filme foi mantido nesse ambiente durante três horas. Os gráficos EDS e Raman da superfície inferior do filme (figura 5.17) mostram a diferença registada antes e após o referido tratamento. Os picos associados à platina (Pt) e ao ouro (Au) resultam do revestimento a que o filme foi sujeito antes de ser colocado no sistema MEV, para evitar a acumulação de electrões na sua superfície.

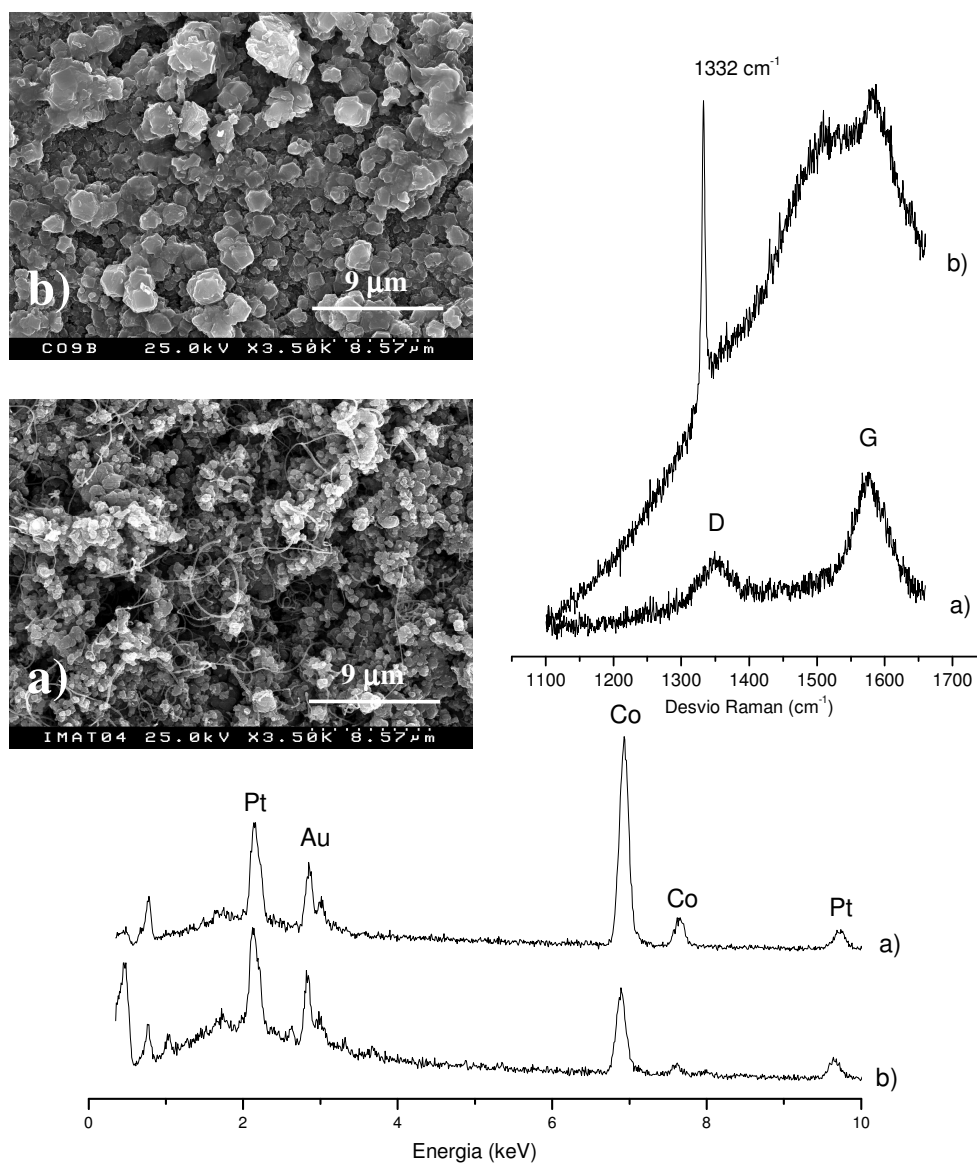


Figura 5.17 Imagens MEV, espectros Raman e EDS do filme Co9 obtidos na: a) superfície inferior imediatamente após a deposição e b) superfície inferior após o tratamento em plasma de hidrogénio atómico.

Os espectros da figura anterior indicam que o início do crescimento dos filmes é caracterizado pela formação de grafite na superfície do substrato. A forte solubilidade do carbono no cobalto e a presença de grandes quantidades de cobalto, mesmo após a remoção de quase toda a grafite, sugerem que, na realidade, a grafite não se forma unicamente na superfície do substrato, numa camada homogénea e isolada, mas sim a alguma distância abaixo desta, muito provavelmente sob a forma de micro-regiões cobalto-grafite-cobalto, uniformemente distribuídas. Estas regiões evoluem até à superfície do substrato, onde ocorre a transformação progressiva da grafite em diamante, por acção dos pontos de nucleação e do hidrogénio atómico. Dá-se então a nucleação do diamante e inicia-se o crescimento do filme propriamente dito.

Tendo em conta as características específicas do reactor utilizado e a duração do tratamento efectuado, a espessura da camada de grafite foi estimada em cerca de 3 μm .

5.6 Adição de oxigénio e azoto

Para compreendermos melhor a influência do substrato no crescimento dos filmes e na formação dos canais, estudámos o efeito da adição do oxigénio e azoto no início e durante a deposição dos filmes.

Como referido no capítulo 1, o aumento da qualidade óptica e o crescimento preferencial dos planos cristalográficos (100) são, provavelmente, os aspectos mais relevantes da adição do oxigénio e azoto, respectivamente, durante a deposição do diamante CVD. Tentaremos pois conhecer quais os efeitos na morfologia dos nossos filmes quando é adicionado azoto e oxigénio aos gases de deposição.

Na tabela 5.5 encontram-se os parâmetros de deposição utilizados nas tentativas de deposição de filmes em substratos de cobalto de elevada pureza, com a adição de oxigénio e azoto aos gases de deposição. Refira-se que a adição de azoto foi efectuada deixando entrar ar no sistema.

Tabela 5.5 Parâmetros de deposição dos filmes de diamante CVD obtidos em substratos de cobalto puro com a adição de oxigénio e de ar.

	Subida + Nucleação							Crescimento								
Filme Ref.	H₂ sccm	CH₄ Sccm	O₂ sccm	Temp. (°C)	MW (W)	Pressão (Torr)	Tempo (min.)	H₂ sccm	CH₄ sccm	O₂ sccm	Ar ¹² sccm	Temp. (°C)	MW (W)	Pressão (Torr)	Tempo (horas)	Espessura (µm)
Co14	470	35	1.5	217	2200	90	10+10	470	25	1.5	-	229	2400	90	5	25
Co15	470	35	1.5	226	2200	90	10+10	470	25	1.0	0.5	238	2400	90	5	27 ¹³
Co16, Co17 Co18, Co19	470	35	1.5	227	2200	90	10+15	470	25	1.5	0.5	239	2400	90	23	172 ¹⁵
Co20	470	35	-	257	2200	90	10+15	470	25	-	0.5	247	2400	90	6	50

¹² O fluxo de ar foi iniciado no mesmo instante em que foi alterado o caudal do metano.

¹³ O filme separou-se do substrato durante a deposição.

Partindo-se das condições de deposição que originaram o filme Co4, fica evidente o efeito da adição do oxigénio e do ar nos filmes. Observa-se que a adição dos dois gases, em simultâneo e durante a fase de crescimento, provoca quase sempre a separação do filme do substrato, mesmo antes de terminar a sua deposição (filmes Co15 e Co16). No entanto, de acordo com os dados da tabela 5.6, as taxas de crescimento são substancialmente superiores às dos filmes obtidos sem a adição destes gases.

Tabela 5.6 Tempo de deposição, espessura e taxa de crescimento dos filmes de diamante CVD obtidos em substratos de cobalto puro com a adição de oxigénio e de ar.

Filme Ref.	Tempo (h)	Espessura (μm)	Taxa de crescimento ($\mu\text{m} / \text{h}$)
Co14	5	25	5,0
Co15	5	27	5,4
Co16	23	172	7,5
Co20	6	50	8,3

5.6.1 Morfologia

As imagens MEV das figuras 5.18 e 5.19 mostram como a adição do oxigénio e do azoto pode alterar significativamente a morfologia dos filmes. A exceção ocorre para o filme Co14, onde a adição de oxigénio origina morfologias semelhantes às do filme Co4, com espessuras e taxas de crescimento idênticas. Já a adição de azoto (incluído no ar), mesmo que em pequenas quantidades, induz fortes alterações no processo de deposição do filme, originando morfologias bastante diversas. Apesar de os filmes Co15 e Co16 terem sido obtidos com parâmetros de crescimento semelhantes, a diferença das respectivas morfologias pode ser explicada pela separação do filme Co16 do substrato, nas primeiras horas da sua deposição que, juntamente com o maior tempo de crescimento, originou um forte aumento da sua temperatura. Este aumento da temperatura origina habitualmente maiores taxas de crescimento em filmes obtidos em diversos substratos [23-24]. O aumento da temperatura e a adição do azoto alteram a morfologia da superfície para (100) (filme Co16). Esta observação está de acordo com o que acontece com outros filmes, depositados com a adição de azoto aos gases de deposição [25-27].

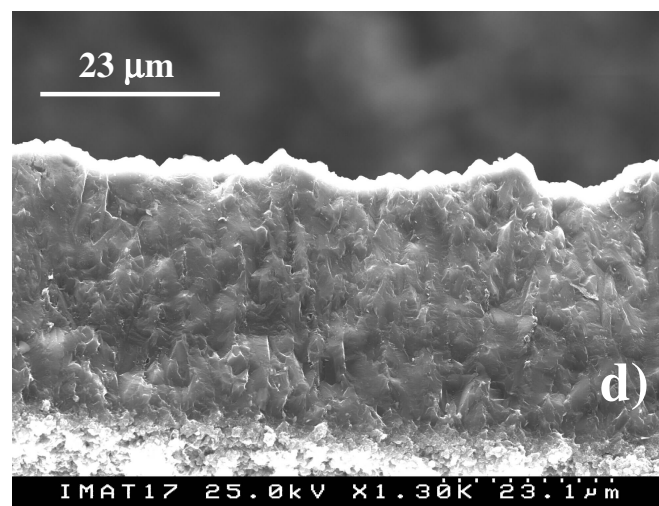
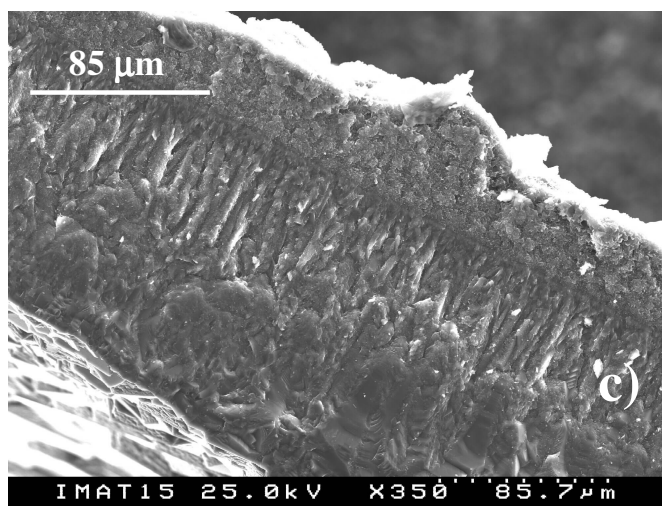
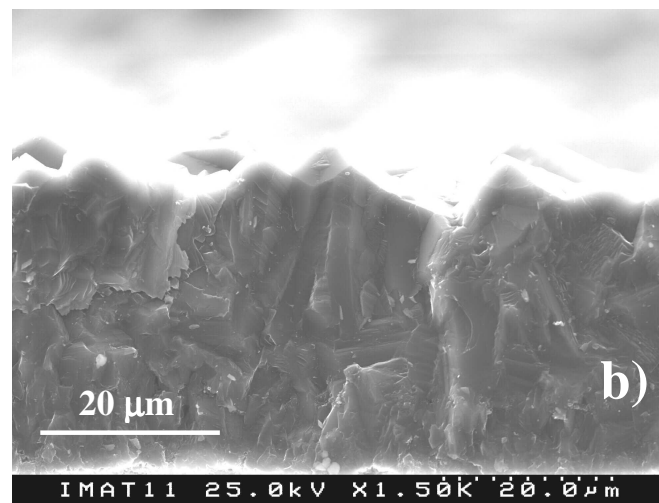
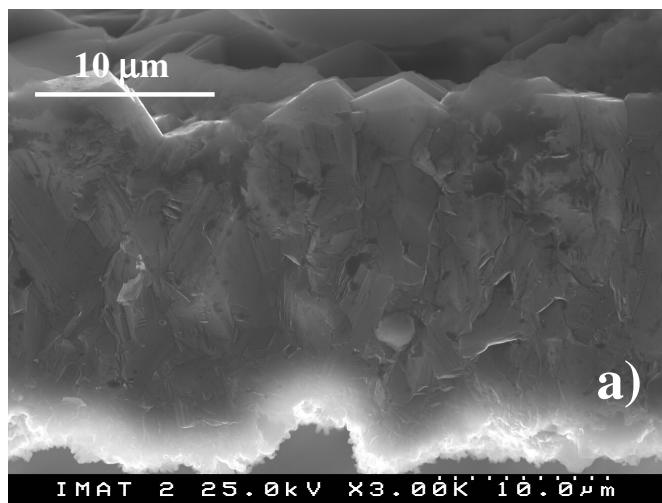


Figura 5.18 Imagens MEV da secção transversal dos filmes: a) Co14, b) Co15, c) Co16 e d) Co20.

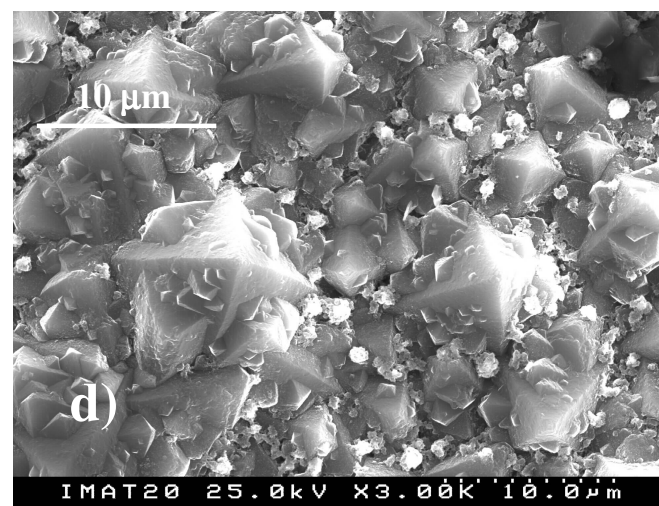
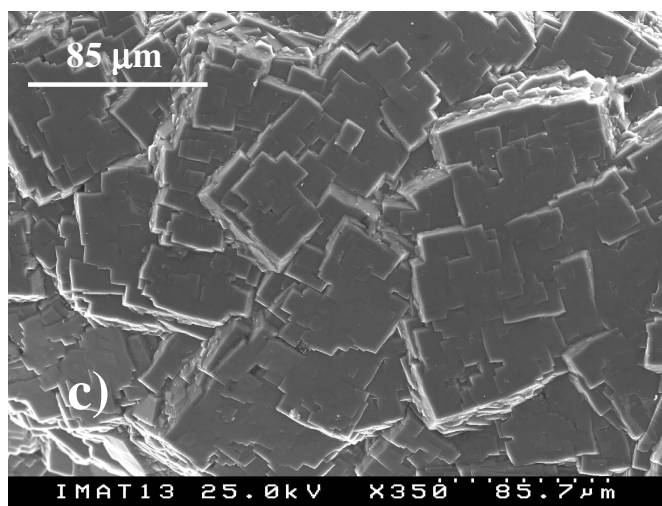
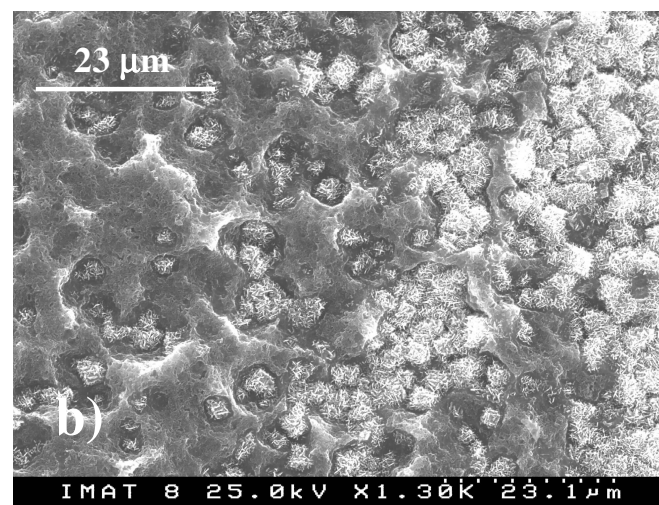
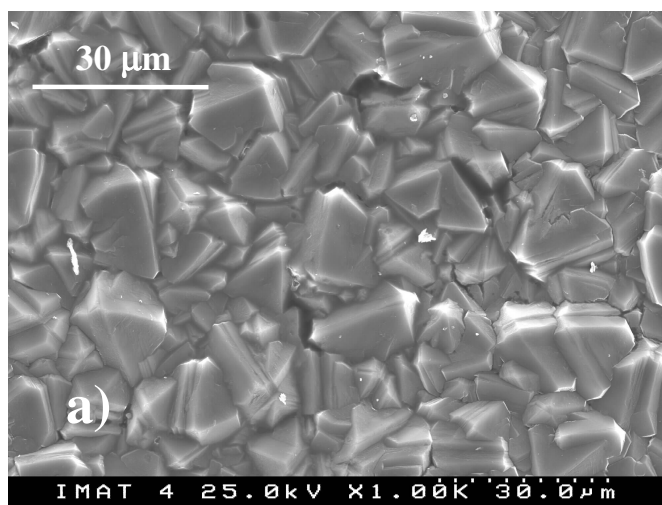


Figura 5.19 Imagens MEV da superfície de crescimento dos filmes: a) Co14, b) Co15, c) Co16 e d) Co20.

Para o filme Co20, observa-se, preferencialmente, o desenvolvimento de cristalites com uma morfologia octaédrica com faces (111).

Todas estas diferentes morfologias podem ser explicadas através de mudanças que ocorrem na química da fase vapor, como resultado da adição de outros elementos. Além disso, temos ainda que considerar os efeitos destes elementos na superfície do substrato antes do início do crescimento do filme.

5.6.2. Dispersão Raman

O facto de alguns filmes se terem separado do substrato, ainda no decorrer da deposição, é indicação de que podem existir alterações na interface substrato-filme. Isso pode significar pior aderência que na primeira série de filmes, talvez como resultado da menor espessura da camada de grafite que se forma sobre o substrato. A figura 5.20 mostra os espectros Raman típicos, obtidos na superfície inferior dos filmes.

O filme Co20 é o único que apresenta claramente formação de grafite na sua superfície inferior, enquanto que os outros evidenciam o pico característico do diamante. Tendo sido este o único filme onde não foi utilizado oxigénio na sua fase de nucleação, podemos concluir que a adição de O₂, nesta fase, evita a formação de grafite, fomentando, por outro lado, a formação de diamante. Estas observações para os substratos de cobalto são semelhantes a outros substratos, onde a adição de oxigénio ajuda a remover as fases não-diamante da superfície de crescimento [28, 29]. A análise Raman, realizada na superfície de crescimento dos respectivos filmes, permitiu construir a tabela 5.7.

Tabela 5.7 Resultados da análise Raman, efectuada na superfície de crescimento dos filmes Co14, Co15, Co16 e Co20.

Filme	FOM (%)	Q (%)	A (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)
Co14	8	95	1334,7	4,2
Co15	6	91	1334,3	4,4
Co16	85	98	1333,4	3,6
Co20	3	89	1334,4	11,9

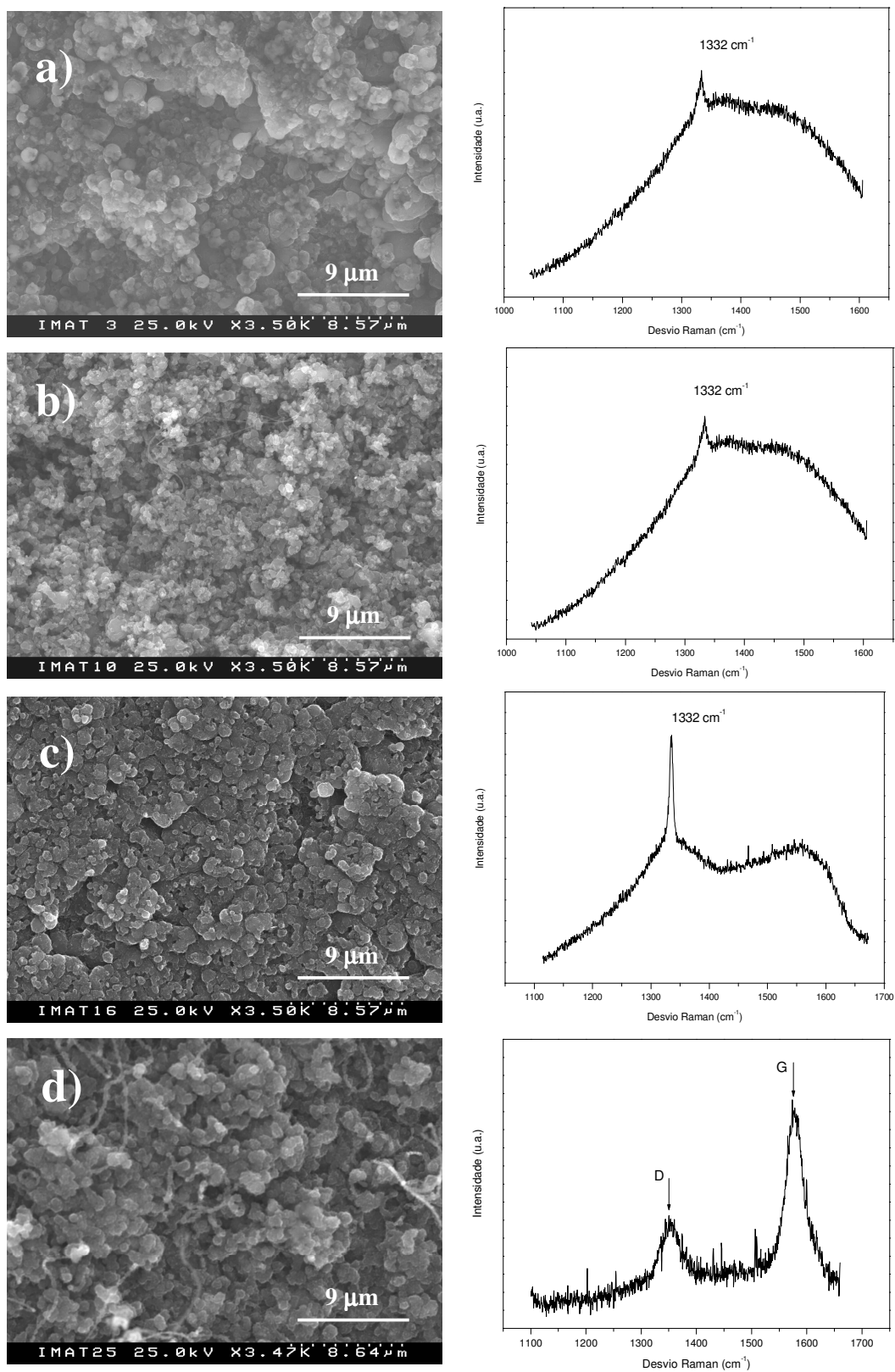


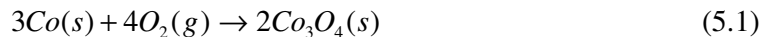
Figura 5.20 Análise micro-Raman efectuada na superfície de contacto do filme com o substrato, para os filmes: a) Co14, b) Co15, c) Co16, d) Co20.

De acordo com a figura 5.20 e os dados da tabela 5.6, podemos dizer que, apesar de não se formar praticamente grafite na interface substrato-filme (excepto para o Co20), os valores encontrados para o parâmetro FOM sugerem que a qualidade cristalina dos filmes piorou (a excepção é o Co16). Além disso, os filmes encontram-se todos mais tensionados do que os da primeira série. Os valores calculados para as tensões residuais presentes nos filmes encontram-se entre os valores (0,4 – 0,5) GPa e (0,75 – 1) GPa (amostras Co16 e Co14, respectivamente). Estes maiores valores resultam do crescimento de cristalites maiores que, ao coalescerem, exercem maior tensão nas cristalites vizinhas.

5.6.3 Análise EDS

Tal como na primeira série, foi, em primeiro lugar, realizada a análise EDS na superfície inferior dos filmes (figuras 5.21 e 5.22).

Verifica-se que o oxigénio é detectado na interface substrato-filme, quando este elemento é adicionado aos gases no início do processo de deposição. Além disso, os gráficos sugerem que a presença do oxigénio, no início do processo de deposição, actua na superfície do substrato de maneira a reduzir a quantidade de cobalto presente na superfície inferior dos filmes. É muito provável que esse efeito possa ocorrer através da formação de um óxido na interface substrato-filme. De facto, o cobalto, quando aquecido na presença de oxigénio, pode formar dois óxidos estáveis através das reacções 5.1 e 5.2 quando a reacção ocorre respectivamente abaixo ou acima dos 900°C [30].



Tendo em conta as temperaturas típicas de deposição dos filmes neste tipo de reator, espera-se que o Co_3O_4 seja, efectivamente, o óxido formado. Uma consequência imediata da formação de uma tal camada de Co_3O_4 é a forte redução do cobalto não-ligado presente na superfície do substrato. A camada de óxido vai funcionar como uma barreira para a difusão do cobalto, para o filme e também para o plasma.

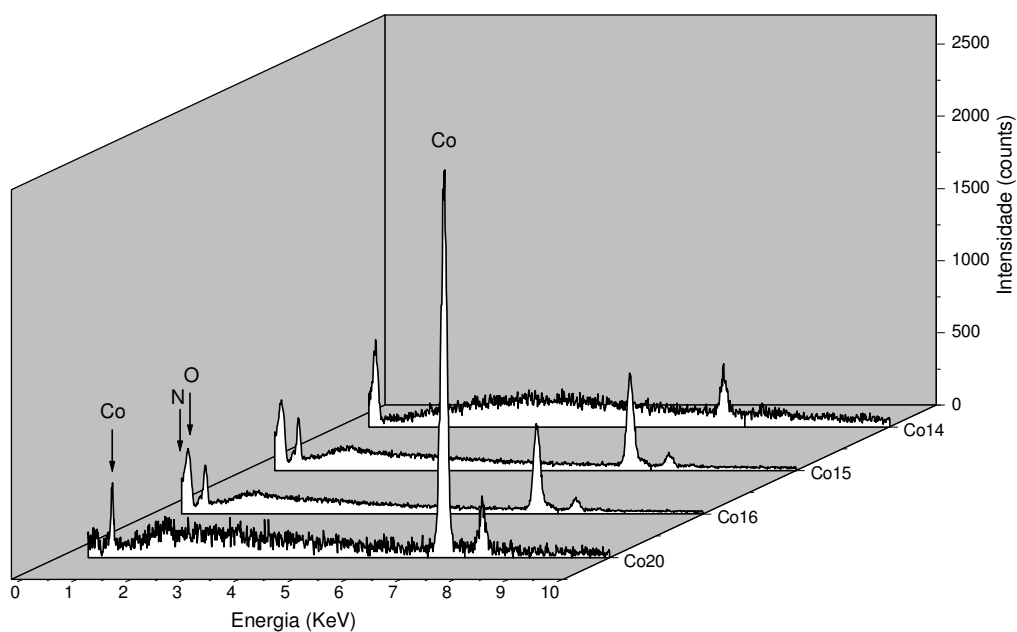


Figura 5.21 Análise EDS efectuada na superfície inferior dos filmes Co14, Co15, Co16 e Co20.

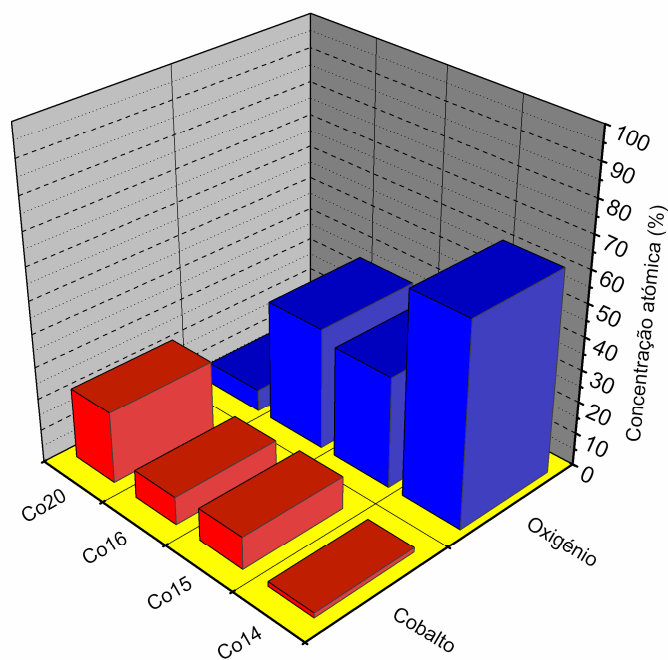


Figura 5.22 Gráfico das concentrações absolutas de cobalto e oxigénio na superfície inferior dos filmes.

A análise EDS realizada na superfície de crescimento, desta série de filmes, mostra que apenas o Co20 revela a presença de cobalto e também de oxigénio. (figura 5.23a). Além disso, não são identificados os canais, observados nos filmes da primeira série. No seu lugar, surgem aglomerados compostos unicamente pelos elementos cobalto e oxigénio, uniformemente distribuídos pela superfície, com tendência a acumularem-se nas fronteiras de grão (figuras 5.23b e 5.23c). O facto de a quantidade de silício ser bastante pequena significa que o cobalto presente na superfície do filme se encontra quase totalmente ligado ao oxigénio, em vez do silício. Assim, pode concluir-se que a formação do óxido de cobalto é energeticamente mais favorável do que a do siliceto.

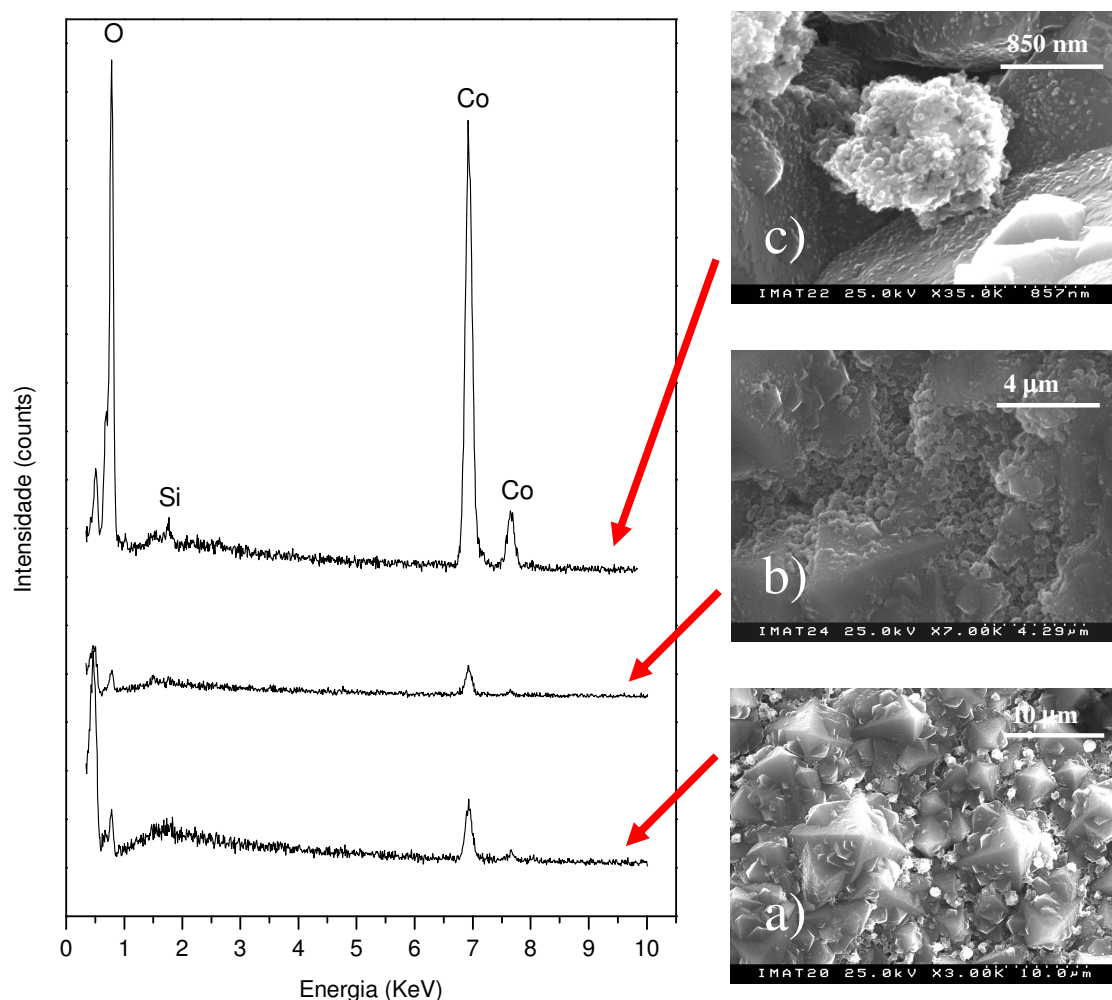


Figura 5.23 Imagens MEV e respectivos espectros EDS do filme Co20: a) na superfície de crescimento; b) no espaço entre as cristalites; c) num aglomerado de partículas de cobalto na superfície do filme.

Se compararmos filmes com espessuras semelhantes, obtidos com e sem oxigénio e azoto, durante a sua fase de crescimento (p. ex. o Co20 e o Co6, respectivamente), é possível explicar a formação destes aglomerados da seguinte maneira:

- tal como acontece com qualquer filme sem a adição de O₂ na fase da nucleação, algum cobalto é removido da superfície do substrato para o plasma;
- a adição de O₂, mesmo que em pequenas quantidades (como seja a adição de ar), origina a formação de óxidos no plasma que precepitam e aglomeram nas FG da superfície do filme.

5.7 Modelos para a incorporação do cobalto

Com base nos resultados obtidos, a seguir são apresentados modelos que podem explicar a incorporação do cobalto em diamante CVD.

Através do polimento do substrato com pó de diamante, são criados sítios de nucleação na superfície de cobalto (figura 5.24a), constituindo esta a superfície de partida para o processo de deposição.

Modelo 1 - Sem O₂

No início da deposição, átomos de carbono difundem-se no substrato, até que a superfície deste fique saturada. Forma-se uma camada composta essencialmente por grafite e cobalto. Ao mesmo tempo, átomos de cobalto são removidos da superfície, muito provavelmente através de reacções com o plasma, nomeadamente por meio de interações físicas com radicais de carbono (sputtering) e até químicas, através de reacções com o hidrogénio (figura 5.24b).

Com o decorrer da deposição, o hidrogénio atómico origina a transformação progressiva das ligações sp^2 em sp^3 . Como resultado, começa a formar-se uma camada constituída por regiões propícias à nucleação do diamante, separadas por regiões de cobalto. O cobalto continua a ser removido para o plasma (figura 5.24c), enquanto o filme se vai formando a partir das regiões onde começou a nuclear o diamante.

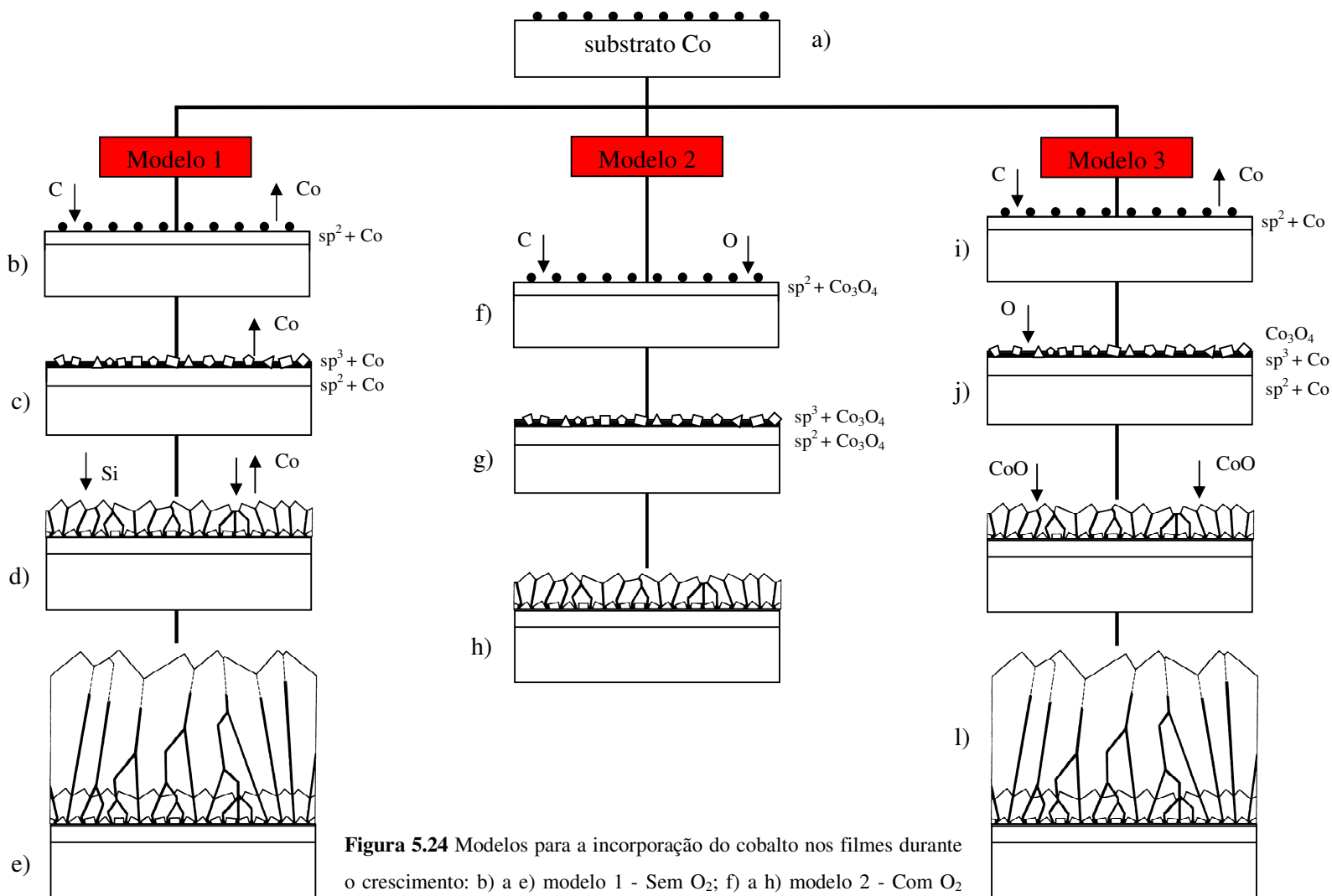


Figura 5.24 Modelos para a incorporação do cobalto nos filmes durante o crescimento: b) a e) modelo 1 - Sem O_2 ; f) a h) modelo 2 - Com O_2 durante a nucleação; i) a l) modelo 3 - Com O_2 durante o crescimento.

Nesta fase, existe competição entre os processos de agregação do cobalto presente no plasma para as regiões de cobalto nas FG e a contínua remoção do cobalto para o plasma. Além destes processos, o crescimento preferencial dos planos (111) favorece a contínua difusão de cobalto do substrato para as FG através de canais. Átomos de silício, presentes no reactor, acabam por se agregar ao cobalto presente nas FG, formando compostos estáveis como o CoSi (figura 5.24d).

Para crescimentos mais longos, a formação de silicetos de cobalto nos canais acaba por bloquear a contínua difusão do cobalto a partir do substrato e a remoção deste para o plasma. Além disso, a alteração do crescimento cristalográfico para planos (220) parece dificultar também a difusão do cobalto a partir do substrato. Como consequência, os canais tornam-se progressivamente mais vazios com a duração da deposição (figura 5.24e).

Modelo 2 - Com O₂ durante a nucleação

A adição de oxigénio, durante a fase de nucleação, forma, na superfície do substrato, óxidos de cobalto estáveis (muito provavelmente o Co₃O₄). Além disso, evita a formação de grafite, reduzindo a espessura da camada de carbono sp^2 . Como resultado, esta camada constituída por carbono sp^2 e Co₃O₄ bloqueia a passagem do cobalto para o plasma (figura 5.24f).

O hidrogénio atómico origina a transformação progressiva do carbono sp^2 em sp^3 . Como consequência, forma-se uma camada constituída por núcleos de diamante, separados por regiões de óxido de cobalto (figura 5.24g).

O crescimento do filme continua, mas sem a formação dos referidos canais de cobalto, ao longo das FG. Não é detectado cobalto no filme (figura 5.24h).

Modelo 3 - Com O₂ durante o crescimento

Durante a fase da nucleação sem oxigénio, o processo evolui de forma semelhante ao do modelo1. Átomos de cobalto passam para o plasma e forma-se, na superfície do substrato, uma camada composta por grafite e cobalto (figura 5.24i).

Através do hidrogénio atómico e dos sítios de nucleação presentes na superfície do substrato, ocorre a transformação progressiva das ligações sp^2 da grafite em sp^3 do diamante. A adição de oxigénio, nesta fase, origina a oxidação das regiões de cobalto, evitando que este continue a ser transportado para o plasma. Como resultado, forma-se

uma camada constituída por regiões de diamante, separadas por regiões de óxido de cobalto (figura 5.24j).

A contínua adição de oxigénio, durante o crescimento, origina a oxidação do cobalto presente no plasma, acabando por se precipitar sobre a superfície do filme nas FG em crescimento, sob a forma de agregados (figura 5.24k e figura 5.24l).

5.8 Aquecimento dos filmes

Para este estudo foram escolhidos, da primeira série, os filmes Co9, Co10, Co11, Co12 e Co13, todos crescidos nas mesmas condições. Sendo estes os filmes mais espessos, podem ser manipulados com maior segurança. Além disso, podem garantir melhores sinais na análise FTIR.

Os filmes foram sujeitos a diferentes tratamentos térmicos, num forno tubular, à pressão atmosférica. Dos cinco filmes utilizados, só o Co10 foi mantido tal como saiu do reactor, tendo sido apenas aplicada a limpeza química referida no capítulo 2, pelo que vai servir como filme de referência. Os restantes quatro foram sujeitos a aquecimentos cada vez mais intensos. A tabela 5.8 apresenta, por ordem crescente de intensidade do aquecimento, a temperatura e a duração dos referidos aquecimentos.

Tabela 5.8 Parâmetros do aquecimento dos filmes.

Filme	Temperatura (°C)	Duração (Horas)	Obs.
Co10	-	-	Referência
Co12	400	6	Ar
Co9	600 ^(a)	3	H ₂ etching
Co13	400	8	Ar
Co11	400	6	Ar
	500	1	
	600	12	

^(a) Temperatura estimada do aquecimento no plasma de hidrogénio.

5.8.1 Análise FTIR

No gráfico da figura 5.25 são apresentados espectros FTIR dos filmes aquecidos. Contudo, antes dos aquecimentos, estudou-se a absorção no infravermelho para todos os filmes, tendo-se verificado que os respectivos espectros eram semelhantes. Assim, o filme Co10 representa os filmes antes de qualquer aquecimento. Os espectros FTIR, obtidos após os aquecimentos, mostram a absorção intrínseca do diamante na região de dois fonões, entre 1800 e 2664 cm^{-1} [31, 32], confirmando que todos os filmes mantêm a natureza de diamante. São também evidentes absorções específicas, particularmente intensas, na região de um e dois fonões. Além destas, surgem as esperadas bandas associadas às vibrações dos grupos CH_x ($x=1, 2, 3$), bastante comuns em diamantes CVD, obtidos em ambientes ricos em hidrogénio. Contudo, estas bandas C-H são muito menos intensas, comparativamente às de outros filmes, obtidos no mesmo reactor, e em condições de deposição semelhantes, sem oxigénio [33, 34]. Este assunto será tratado mais profundamente na secção 5.8.2.

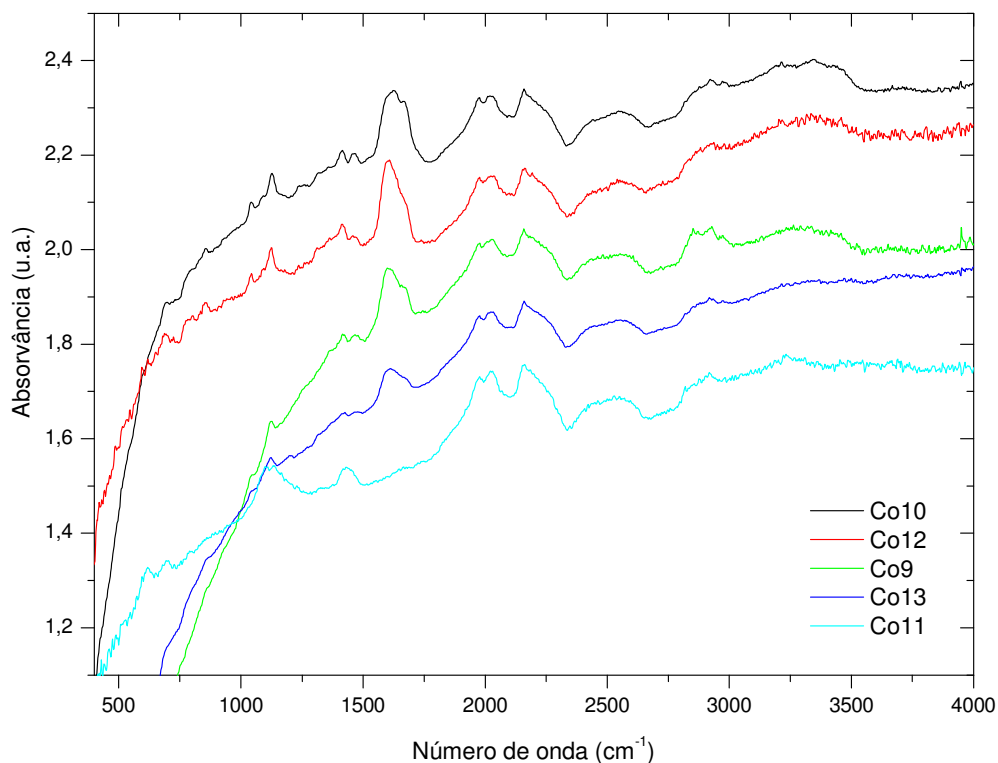


Figura 5.25 Espectros FTIR dos filmes aquecidos.

De todas as bandas específicas destes filmes, destaca-se uma particularmente intensa, entre os 1500 e os 1800 cm^{-1} (região I), que diminui de intensidade com os sucessivos aquecimentos (figura 5.26a). Obtém-se um bom ajuste desta banda, utilizando quatro funções do tipo gaussianas simples (figura 5.26b). Na tabela 5.9, identificamos estas funções e indicamos como as suas intensidades variam com o aquecimento.

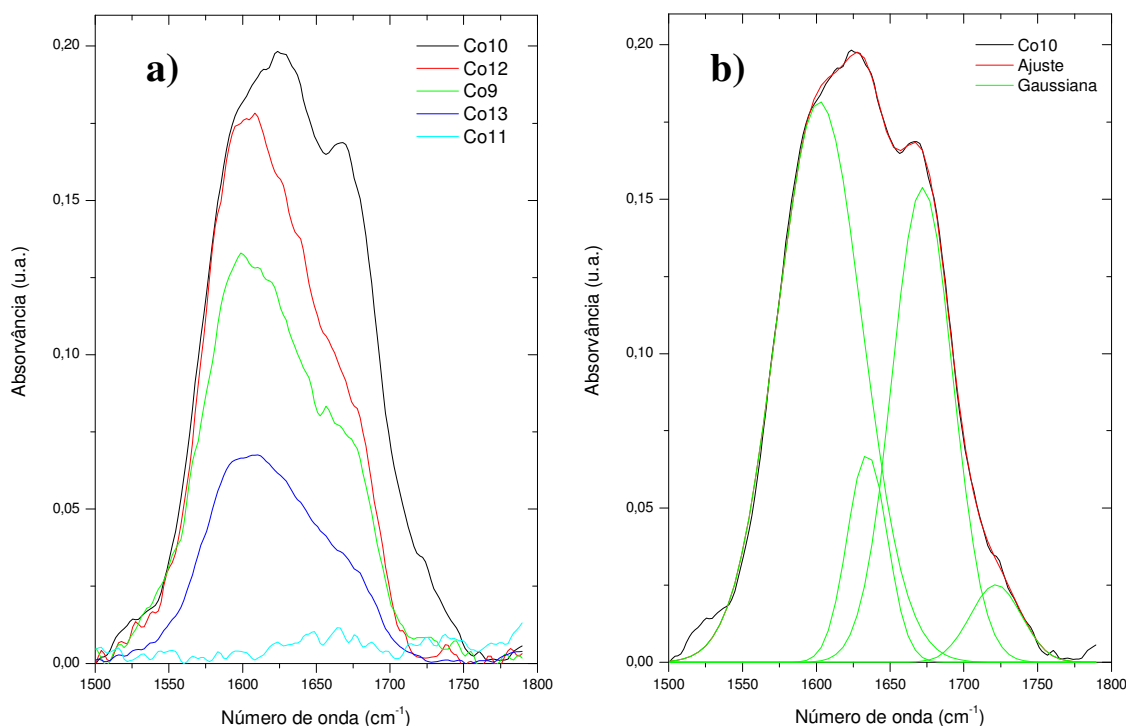


Figura 5.26 a) Variação da intensidade de absorção da banda entre os 1500 e 1800 cm^{-1} , para diversos aquecimentos; b) Ajuste da banda a quatro funções do tipo gaussianas simples.

Tabela 5.9 Frequências dos picos de absorção observados na região I, e sua evolução com o aquecimento dos filmes. Partindo da banda mais intensa (filme Co10), os picos são identificados por *s*, sofrendo sucessivas reduções de intensidade ↓ e acabando com intensidades praticamente nulas *n* (Co11).

Filme	1602	1635	1673	1723
Co10	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>
Co12	↓	↓	↓	↓
Co9	↓	↓	↓	↓
Co13	↓	↓	↓	↓
Co11	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>

As restantes bandas que aparecem entre os 900 e os 1500 cm^{-1} (região II) são mais complexas mas menos intensas, pelo que não foi possível realizar o mesmo tipo de ajuste. Mesmo assim, ajustámos os picos mais intensos a algumas funções do tipo gaussianas simples. Com o aquecimento, observa-se uma tendência para um alargamento das bandas, acabando por se fundirem em duas, no filme Co11 (figura 5.27). A tabela 5.10 identifica os principais picos encontrados.

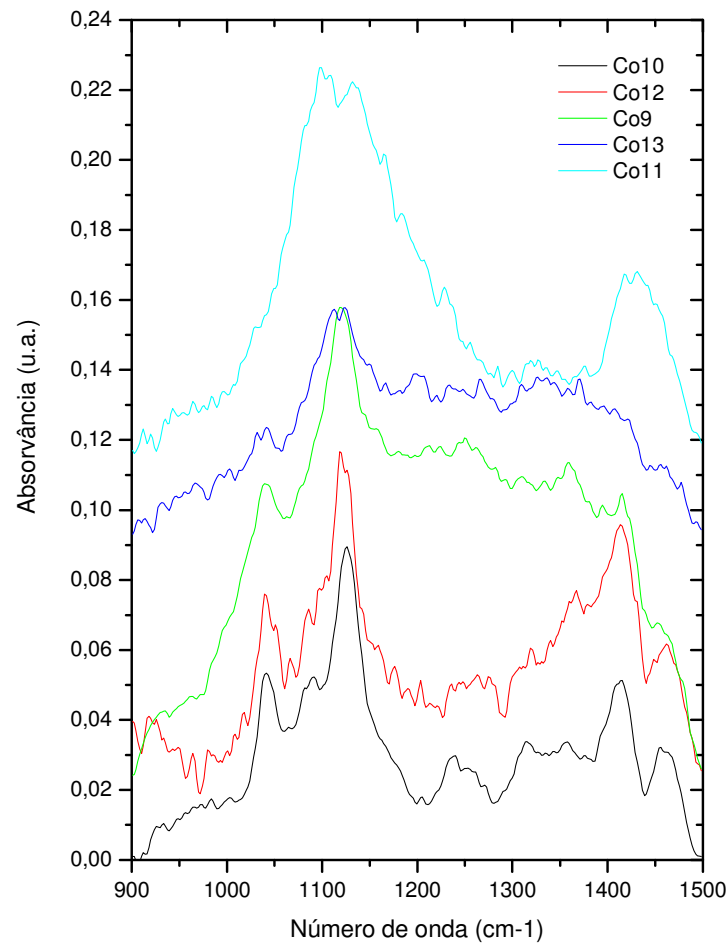


Figura 5.27 Detalhe das bandas de absorção observadas no IV na região entre os 900 cm^{-1} e os 1500 cm^{-1} , para os filmes da tabela 5.7.

Tabela 5.10 Frequências dos principais picos de absorção observados na região II.

Filme								
Co10, Co12, Co9, Co12	1042	1088	1128	1171	1316	1358	1413	1459
Co11	1117			1425				

O efeito do cobalto na incorporação do hidrogénio

De acordo com o gráfico da figura 5.28, verifica-se que a banda C-H, entre os 2800 e os 3000 cm^{-1} , não sofre grandes alterações de intensidade durante os diversos aquecimentos. Observa-se, contudo, um pequeno aumento da absorvância do filme Co9. Este facto pode ser explicado com base no tratamento com plasma de hidrogénio, a que o filme foi sujeito. O hidrogénio presente no plasma difunde-se na superfície do filme, acabando por ser capturado por átomos de carbono em várias hibridações. Este tratamento permitiu identificar quais os modos elongação/contração, associados aos grupos CH_x ($x=1,2,3$) presentes nos filmes.

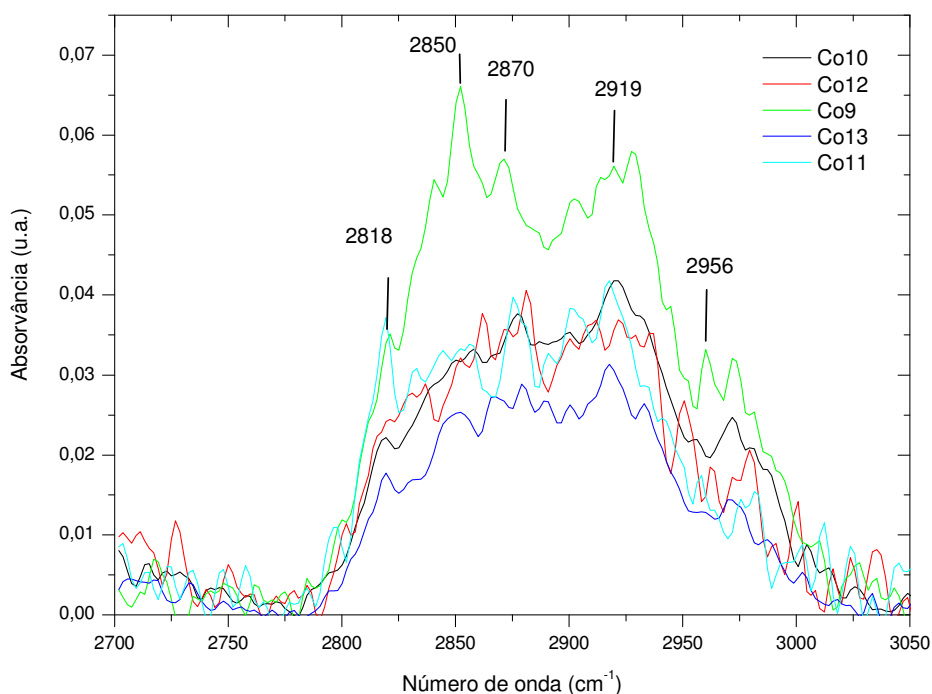


Figura 5.28 Detalhe da banda de absorção associada às vibrações do grupo CH, para os filmes da tabela 6.7.

Vemos que nestes filmes dominam os modos sp^2 CH_2 (2850 e 2919 cm^{-1}) e os sp^3 CH_3 (2870 e 2956 cm^{-1}) [31, 35]. É ainda observado um pico a 2818 cm^{-1} , em todos os filmes, destacando-se, contudo, no filme sujeito ao aquecimento mais prolongado (Co11). Existem várias opiniões sobre a origem deste pico [31, 35-38]. Estudos recentes, realizados sobre a sua origem, permitiram concluir que este se deve a um defeito estrutural

comum do diamante CVD e que esse defeito se encontra quimicamente ligado ao filme [34].

O facto de a banda C-H ser relativamente pequena para todos os filmes é indicação de baixas concentrações de hidrogénio incorporado nas amostras. Contudo, a técnica FTIR apenas nos dá informação da quantidade de hidrogénio ligado ao carbono [39, 40]. A área integrada desta banda é tanto menor quanto melhor for a qualidade cristalina do filme [41]. Por exemplo, filmes transparentes apresentam normalmente uma banda C-H muito fraca. Recentemente, verificou-se que a adição de pequenas quantidades de oxigénio pode melhorar a qualidade dos filmes, reduzindo a intensidade da banda C-H [34].

Comparando os espectros destes filmes com os de outros de qualidade semelhante, obtidos com os mesmos caudais CH_4/H_2 e no mesmo reactor, mas em outros substratos, verificamos que os nossos filmes apresentam uma banda C-H significativamente menor. Assim, podemos concluir que a utilização de substratos de cobalto, para deposição de diamante CVD, reduz a formação de certos defeitos no filme. Este comportamento é semelhante ao do oxigénio que, quando adicionado aos gases de deposição, reduz a incorporação de impurezas como o boro e o silício [42, 43]. Os resultados apresentados apontam para que o cobalto, quando incorporado no filme, ou no plasma, capture o hidrogénio, evitando assim que este se possa ligar ao carbono e formar as indesejáveis ligações sp^2 e sp^3 dos grupos CH_x ($x=1, 2, 3$).

5.8.2 O efeito do oxigénio na incorporação do cobalto

Para se conhecer os efeitos da adição do oxigénio na absorção no infravermelho dos filmes, foi realizada uma outra deposição nas mesmas condições do filme Co14, mas durante 25 horas (Co21). Obteve-se um filme, cuja espessura ($\sim 180 \mu\text{m}$) permitiu registar o respectivo espectro FTIR. Na figura 5.29, apresentam-se os espectros FTIR dos filmes Co10 e Co21.

A primeira análise aos espectros permite imediatamente identificar alterações na absorção na região I (entre os 1500 e 1800 cm^{-1}) e na banda C-H. A banda forte, observada na região I dos filmes obtidos sem oxigénio, é praticamente inexistente quando este elemento é incluído aos gases de deposição. Contrariamente, a banda C-H é agora bastante mais intensa, indicando uma elevada incorporação de grupos CH_x ($x=1, 2, 3$), mesmo com a adição de oxigénio. Isto significa que o oxigénio presente na câmara reage

preferencialmente com o cobalto, em vez de evitar a inclusão de hidrocarbonetos no diamante. Este processo de oxidação do cobalto pode ocorrer diretamente no substrato, quando o oxigénio é utilizado durante a fase de nucleação e/ou no plasma, quando o oxigénio está presente durante o crescimento do filme.

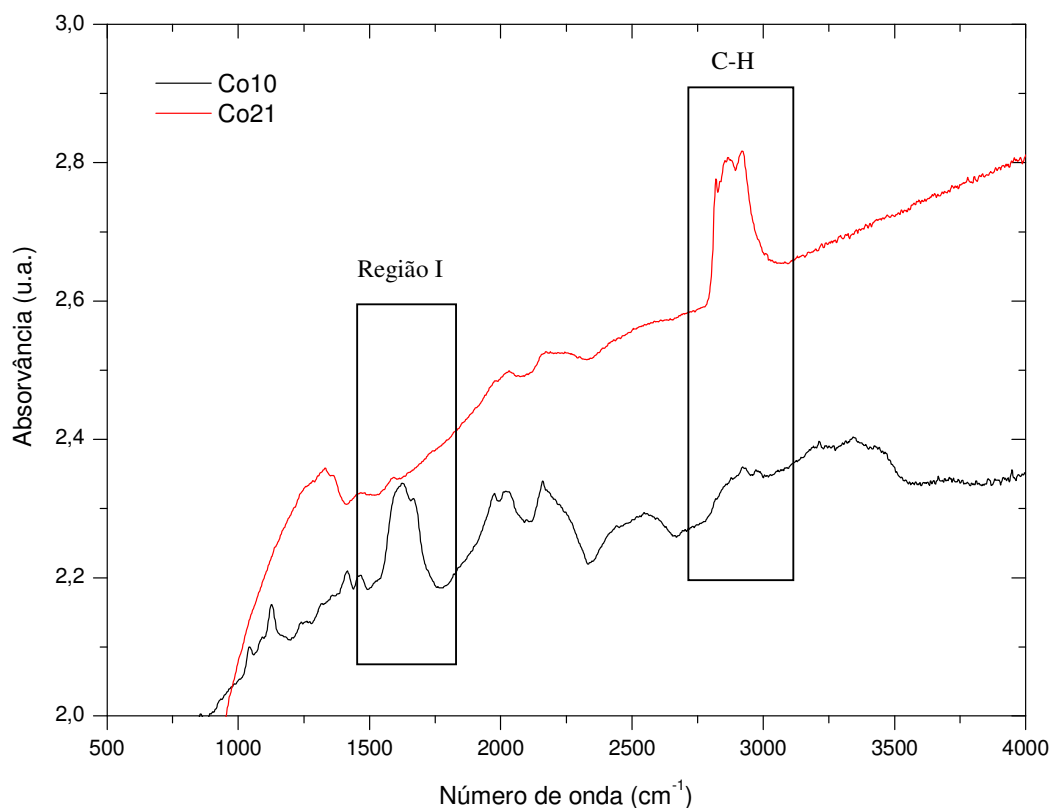


Figura 5.29 Espectros FTIR dos filmes Co10 e Co21, obtidos sem e com oxigénio, respectivamente.

Estes resultados permitem-nos propor que a banda de absorção, observada na região 1500-1800 cm⁻¹, tenha origem no cobalto incorporado no filme. Além disso, os resultados do aquecimento dos filmes sugerem que o hidrogénio e/ou as lacunas interage(m) com o cobalto. A razão está na temperatura a que foram aquecidos os filmes. De facto, a temperaturas tão baixas (500-600°C), apenas as lacunas e o hidrogénio têm mobilidade suficiente para se difundirem na rede [44, 45]. Isto sugere a formação de defeitos cobalto-hidrogénio (Co-H), eventualmente com a participação da lacuna. Apesar de os resultados, aqui apresentados, não esclarecerem totalmente a formação destes defeitos, podemos propor o seguinte modelo:

Modelo para a formação de defeitos Co-H

Muito dificilmente, o cobalto pode passar para a rede do diamante, por difusão, a partir das FG, dadas as baixas temperaturas ($\sim 900^\circ\text{C}$), e o tamanho da rede e dos átomos de cobalto. Em vez disso, propomos que o cobalto, presente no plasma, forme com o hidrogénio atómico hidretos estáveis. Verifica-se, experimentalmente, que as moléculas CoH_n ($n=1, 2, 3$) são estáveis, desde que não estejam sujeitas a campos externos elevados ($> 30\text{-}35 \text{ V/nm}$) [46, 47]. Devido ao crescimento tipo átomo-a-átomo, característico do processo CVD, algumas destas moléculas acabam por ficar incorporadas na rede. Consequentemente, a rede deforma-se para acomodar estes defeitos, criando lacunas na vizinhança. A molécula CoH_2 apresenta um modo vibracional fundamental, correspondente à elongação/contração CoH a 1684 cm^{-1} [48], podendo assim ser associada a frequências observadas na região I (tabela 5.8). A presença de mais ou menos lacunas, em torno destas moléculas, pode justificar a observação de frequências diferentes, já que os comprimentos de ligação CoH seriam obviamente diferentes (comprimentos maiores correspondem frequências mais baixas e vice-versa).

Com o aquecimento a temperaturas onde as lacunas e o hidrogénio se tornam móveis ($> 500^\circ\text{C}$ para as lacunas [44] e $> 300^\circ\text{C}$ para o hidrogénio [45]), pode acontecer uma de duas situações: as lacunas na vizinhança da molécula podem capturar hidrogénios isolados e auto-intersticiais de carbono, alterando de tal forma os comprimentos CoH e a estrutura da própria molécula que as respectivas frequências deixam de ser observadas nesta região do infravermelho; a molécula CoH_2 pode perder um átomo de hidrogénio para a rede, acabando por ser removido do filme. Contudo, dada a grande estabilidade das moléculas CoH_n , depois de formadas, e as baixas temperaturas de aquecimento, pensamos que a primeira situação é a mais provável.

Também poderíamos considerar a formação de moléculas CoH_n nas FG, mais concretamente nos canais, visto que existe aí grande quantidade de cobalto. Contudo, a presença do silício nos canais e as baixas energias de formação dos silicetos de cobalto vão favorecer a formação destes últimos, em vez dos respectivos hidretos.

Resumindo, os dados aqui apresentados permitem considerar que, durante o processo de deposição de diamante CVD, em substratos de cobalto de elevada pureza, e sob determinadas condições de crescimento, o cobalto é incorporado não apenas nas FG, sob a forma de canais, mas também na rede cristalina, muito provavelmente sob a forma de moléculas CoH_2 .

5.9 Fotoluminescência

Nesta secção, é apresentado o estudo da fotoluminescência dos filmes da primeira série (Co3 a Co13), não submetidos a qualquer aquecimento. Pretendemos assim identificar possíveis centros ópticos associados ao cobalto e incorporados nos filmes.

Na figura 5.30, comparam-se os espectros PL do filme Co6, em dois locais distintos e dos diamantes HTHP estudados no capítulo 4. Também é apresentada a fotoluminescência típica dos filmes, na região onde normalmente é observado o centro óptico 1,981 eV. Relativamente a este centro, existem presentemente diversos modelos [49-51], sendo contudo aceite a inclusão do silício e da lacuna no centro.

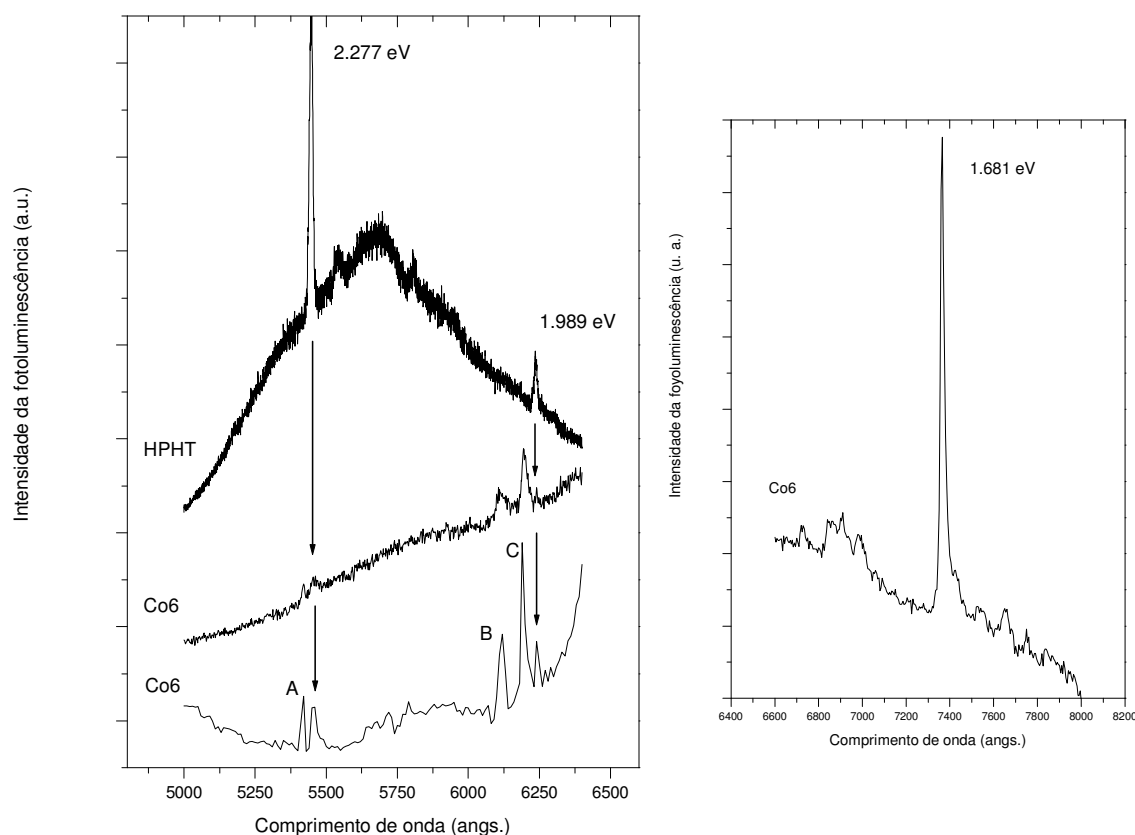


Figura 5.30 Fotoluminescência característica do filme Co6 na região do visível, registada em dois locais distintos – comparação com o espectro obtido para o diamante HPHT SY-1. Pormenor do centro óptico 1,681 eV, observado no filme Co6.

Nos espectros PL dos filmes, são observadas diversas emissões identificadas pelas letras A, B e C e ainda as 2,274 eV e 1,987 eV, indicadas por setas. Relativamente a estas

duas últimas, podemos tentar associá-las às LZFs dos centros ópticos 2,277 eV e 1,989 eV, identificados apenas em diamantes HPHT que contêm cobalto [52] e observados nos diamantes estudados no capítulo 4. A diferença de 2-3 meV observada para estas emissões pode ser explicada pela existência de tensões muito comuns em filmes policristalinos. De facto, os espectros Raman dos filmes comprovam a existência dessas tensões. Apesar de a fraca intensidade destas emissões não nos permitir identificar, com clareza, a sua origem, verifica-se que, de entre todos os filmes analisados, depositados em substratos de Si, Cu e Mo, estas emissões só aparecem nas nossas amostras. Assim, justifica-se a associação aos referidos centros ópticos. Contudo, como estes centros PL têm origem em complexos cobalto-azoto, não deveriam formar-se nos nossos filmes, dado que não foi adicionado azoto aos gases, na primeira série de deposições. A explicação pode estar no deficiente vácuo criado antes da introdução dos gases (o sistema não está equipado com alto vácuo). A câmara de posição pode conter alguma percentagem de azoto que acaba por contaminar o filme durante o processo de deposição. De facto, o azoto é frequentemente identificado em diamante CVD, mesmo quando este elemento não é intencionalmente adicionado aos gases de deposição [53].

A detecção do centro luminescente 1,681 eV, associado a um defeito de silício, é indicação clara de que este elemento é transportado pelo plasma para o filme, durante a sua deposição. Como o plasma também contém cobalto, o mesmo processo pode igualmente ser aplicado para explicar a sua incorporação no filme. Quanto às emissões A, B e C, a análise realizada não permitiu identificar a sua origem. Não obstante, podemos considerar a possibilidade de estas resultarem de novos defeitos que incluam o cobalto, visto que as referidas emissões são específicas destes filmes.

Concluindo, a análise PL suporta a ideia, já colocada pela análise FTIR, da incorporação do cobalto, opticamente activo, na rede do diamante CVD, apesar de as condições de crescimento serem bastante diferentes das encontradas nos HPHT.

Referências

- [1] M. L. Hartsell, L. S. Plano, J. Mater. Res. 9 (1994) 921.
- [2] Q. Hua Fan, A. Fernandes, E. Pereira, J. Grácio, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1549.
- [3] Q. H. Fan, J. Grácio, E. Pereira, Diamond Relat. Mater. 7 (1998) 603.
- [4] M. L. Hartsell, L. S. Plano, J. Mater. Res. 9 (1994) 921.
- [5] H. Boppart, J. van Stratten, I. F. Silvera, Phys. Rev. B 32 (1985) 1423.
- [6] G. Davies (ed), Properties and Growth of Diamond, INSPEC (1994), London, UK.
- [7] K. Maex, Mater. Sci. Eng., Rep. 11 (1993) 53.
- [8] Y. Roichman, A. Berner, R. Brener, C. Cytermann, D. Shilo, E. Zolotoyabko, H. H. Osten, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3306.
- [9] G. A. West, K. W. Beeson, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 740.
- [10] G. R. Carlow, M. Zinke-Allmang, Can. J. Chem. 76 (1998) 1737.
- [11] I. Goldfarb, G. A. D. Briggs, Phys. Rev. B 60 (1999) 4800.
- [12] P. A. Bennett, H. von Kanel, J. Phys. D 32 (1999) R71.
- [13] G. B. Kim, J. S. Kwak, H. K. Baik, S. M. Lee, S. H. Oh, C. G. Park, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1443.
- [14] A. P. Horsfield, H. Fujitani, Phys. Rev. B 63 (2001) 235303.
- [15] D. Satrapa, Doctoral Thesis, University of Technology Vienna (1993).
- [16] A. K. Mehlmann, A. Fayer, S. F. Dirnfeld, Y. Avigal, R. Porath, A. Kochmann, Diamond and Related Materials, 2 (1993) 317-322.
- [17] www.kvi.nl/~restech/ECRIS_beneden/T_vs_verdamping_krommes.doc -
- [18] K. Iakoubovskii, A. T. Collins, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 6897.
- [19] X. Lu, Q. Yang, C. Xiao, A. Hirose, Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1623.
- [20] Q. Yang, C. Xiao, W. Chen, A. Hirose, Carbon 43 (2005) 748.
- [21] W.M. Silva, N.G. Ferreira, J. Tranello, E.C. Almeida, A.F. Azevedo, M.R. Baldan, Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1705.
- [22] Q. Yang, C. Xiao, A. Hirose, Plasma Sources Sci. Technol. 7 (2005) 2660.
- [23] T.-H. Chein, J. Wei, Y. Tzeng, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1686.
- [24] V. Mortet, A. Kromka, R. Kravets, J. Rosa, V. Vorlicek, J. Zemek, M. Vanecek, Diamond and Related Materials 13 (2004) 604–609.
- [25] T. Hong, S. H. Chen, Y. S. Chiou, C. F. Chen, Appl. Phys. Lett. 67 (15) (1995) 2149.

- [26] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J. K. Krüger, *Diamond Relat. Mater.* 6 (1) (1997) 107.
- [27] S. Jin, T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* (65) (4) (1994) 403.
- [28] S. J. Harris and A. M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2179.
- [29] K. E. Spear, M. Frenklach, *Mechanisms for CVD diamond growth* in K. E. Spear and J. P. Dismukes, (eds), *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and technology*, John Wiley and Sons, (1994) 263.
- [30] Z. L. Zhang, Z. G. Xiao, *Thin Solid Films* 286 (1996) 295.
- [31] B. Dischler, C. Wild, W. Müller-Sebert, and P. Koidl, *Physica B* 185 (1993) 217.
- [32] C. A. Klein, T. M. Hartnett, C. J. Robinson, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 12854.
- [33] C. J. Tang, A. J. Neves, M. A. Neto, A. J. S. Fernandes, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 769.
- [34] C. J. Tang, A. J. Neves, L. Rino, A. J. S. Fernandes, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 958.
- [35] K. MacNamara, B. Williams, K. Gleason, B. E. Scruggs, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2466.
- [36] R. P. Chin, J. Y. Huang, Y. R. Shen, T. J. Chuang, H. Seki, M. Buck, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 1522.
- [37] D. F. Talbot-Ponsonby, M. E. Newton, J. M. Baker, G. A. Scarsbrook, R. S. Sussmann, A. J. Whitehead, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2302.
- [38] A. V. Khomich, V. G. Ralchenko, A. V. Vlasov, R. A. Khmel'nitskiy, I. I. Vlasov, V. I. Konov, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 546.
- [39] F. Fucks, C. Wild, K. Schwarz, P. Koidl, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 652.
- [40] M. S. Haque, H. A. Naseem, J. L. Shultz, W. D. Brown, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 4421.
- [41] R. Erz, W. Dotter, K. Jung, H. Ehrhardt, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 469.
- [42] J. Ruan, K. Kobashi, W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 1884.
- [43] J. Ruan, W. J. Choyke, K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1379.
- [44] A. T. Collins, *Nature* 273 (1978) 654.
- [45] J. P. Goss, R. Jones, M. I. Heggie, C. P. Ewels, P. R. Briddon, S. Oberg, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 115207.
- [46] B. Bialek, Z. M. Stepień, *Vacuum* 63 (2001) 241.
- [47] Z. Knor, *Ultramicroscopy* 79 (1999) 1.
- [48] R. L. Rubinovitz, T. A. Cellucci, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta*, 43A (1987) 647.

- [49] A. A. Gorokhovshy, A. V. Turukhin, R. R. Alfano, W. Phillips, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 43.
- [50] R. J. graham, T. D. Moustakas, M. M. Disko, J. Appl. Phys. 69 (1991) 3212.
- [51] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, Phys. Rev. B 51 (1995) 16681.
- [52] S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanable, I. Kiflawi, Y. Sato, A. T. Collins, J. Appl. Phys., 79 (1996) 4348.
- [53] S. Sonoda, J. H. Won, H. Yagi, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, Appl. Phys. Lett. 70 (19) 2574.

Capítulo 6

MODELAÇÃO AB-INITIO DE DEFEITOS DE COBALTO EM DIAMANTE

6.1 Introdução

Códigos ab-initio, em particular o AIMPRO, têm vindo a ser utilizados com sucesso na modelação de diversos defeitos em diamante. Mais concretamente, foram estudados agregados de azoto [1], defeitos N-V e Si-V [2], bi-lacunas [3], agregados intersticiais [4], defeitos com hidrogénio [45, 46], o níquel [5] e, só muito recentemente, o cobalto [6], este recorrendo a outro código ab-initio.

O interesse por defeitos que incluem metais de transição, como o Ni e o Co, resulta do facto de estes elementos serem frequentemente incorporados em diamantes HPHT durante o processo de síntese, originando centros ópticos e paramagnéticos específicos. Existe, pois, interesse em estudar os efeitos destes elementos nas propriedades ópticas e electrónicas do diamante. Contudo, a grande maioria destes estudos, tanto experimentais como teóricos, tem-se limitado ao níquel. Relativamente ao cobalto, existe pouca informação, em especial no que se refere a modelos ab-initio credíveis que consigam explicar os resultados experimentais. Por exemplo, não se compreende que, sendo o cobalto um elemento semelhante ao níquel, não forme com tanta facilidade centros ópticos e paramagnéticos.

Neste capítulo, apresentam-se os resultados da aplicação da teoria TFD, descrita no capítulo 3, a alguns defeitos pontuais simples de cobalto no diamante. Tentaremos

identificar as configurações mais estáveis de centros de cobalto, nomeadamente cobalto substitucional, intersticial e complexos cobalto-hidrogénio. Para além do spin e da simetria do defeito, correspondente à configuração mais estável, serão calculadas energias de formação, níveis elétricos e modos locais de vibração (MLV).

Este estudo teórico para o cobalto, quer isolado, quer ligado ao hidrogénio, tem como principal objectivo identificar defeitos estáveis que podem ser formados durante a síntese de amostras HPHT e de filmes CVD. De facto, esperamos que os defeitos, incorporados nestes dois tipos de diamante, sejam diferentes, visto que, tanto as condições de síntese como as impurezas presentes são completamente distintas. Enquanto que nos HPHT, o azoto é a impureza dominante, já nos CVD, a impureza mais abundante é o hidrogénio.

Os resultados aqui apresentados para o cobalto isolado vão ser comparados com os obtidos com outro método ab-initio. A analogia com os correspondentes defeitos de níquel será também discutida.

6.2 Procedimento teórico

Os centros de cobalto foram modelados, usando a Aproximação Local de Spin da Densidade (LSDA) e pseudopotenciais, implementados no código AIMPRO.

Os defeitos foram embebidos em supercélulas cúbicas perfeitas de 64 átomos de carbono. A parametrização do termo de troca-correlação foi a de Perdew e Wang [7]. A rede do diamante foi simulada por uma supercélula de 64 átomos de carbono, dispostos em simetria tetraédrica, onde são aplicadas condições fronteira periódicas. Os defeitos de cobalto foram introduzidos nesta supercélula perfeita com a estrutura do diamante. Os electrões do cerne não participam directamente no cálculo, estando contudo as suas interacções presentes através dos pseudopotenciais de Hartwigsen e al. [8]. Cada átomo de carbono e hidrogénio contribui com quatro e um electrões de valência, respectivamente, enquanto que, para o cobalto, consideram-se os electrões 3d, assim como os 3s, 3p e 4s, num total de dezassete electrões de valência. As integrações na zona de Brillouin foram realizadas, utilizando uma grela formada por 8 pontos \mathbf{k} especiais, segundo o esquema desenvolvido por Monkhorst e Pack (MP-2³) [9]. Todas as posições dos átomos foram relaxadas, recorrendo às forças de Hellmann-Feymann [10].

Os modos normais de vibração (MLV) e as frequências dos defeitos foram determinados a partir da matriz dinâmica, sendo os seus elementos obtidos numericamente

pelas derivadas de 2ª ordem da energia total relativamente às posições atómicas. Já os níveis eléctricos foram calculados com o método MM, tendo sido utilizado como *marcador* o diamante.

Como teste, antes dos cálculos dos defeitos, foram obtidos parâmetros estruturais relevantes para o diamante, o cobalto metálico e para as moléculas H₂, CoH e CoH₂. Com este procedimento pretende-se justificar e validar os pseudopotenciais utilizados. Além disso, podemos calcular as respectivas energias livres dos átomos quando estes se encontram nos seus estados de referência, o que permitirá depois calcular as energias de formação dos defeitos.

6.3 Testes

6.3.1 Diamante

A rede do diamante foi simulada a partir de uma supercélula cúbica simples, com 64 átomos de carbono, dispostos numa geometria tetraédrica perfeita (figura 6.1). A energia total do sistema foi calculada a partir da relaxação do volume da supercélula. O gráfico da figura 6.2 foi construído calculando a energia total do sistema para diversos parâmetros de rede em torno do correspondente valor a_0 , a que corresponde a energia mais baixa. Estes pontos foram ajustados à equação de estado de Murnaghan (eq. 3.59), o que permite obter o parâmetro de rede (a_0), o módulo de compressibilidade (B_0) e a sua derivada relativamente à pressão (B'_0) (tabela 6.1)

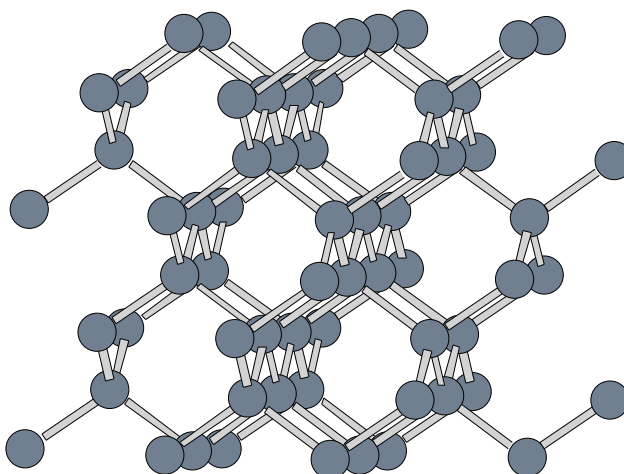


Figura 6.1 Supercélula do diamante com 64 átomos.

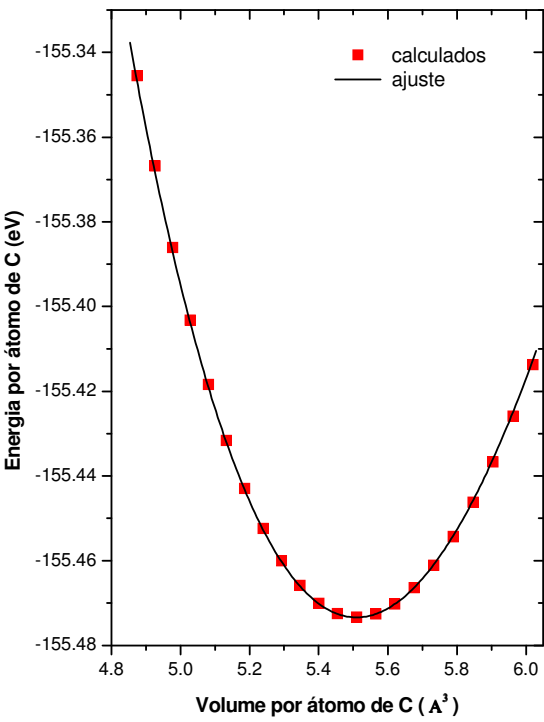


Figura 6.2 Gráfico da energia por átomo de carbono em função do volume. Os pontos representam os valores calculados, enquanto que a linha representa o ajuste efectuado à equação de estado de Murnaghan.

Tabela 6.1 Parâmetro de rede (a_0), módulo de compressibilidade (B_0), sua derivada em ordem à pressão (B'_0) e comprimento de ligação C-C para o diamante.

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	C-C (Å)
Calc.	3,53	468	3,2	1,53
Exp.	3,57 [11]	440 [11]	4,0 [12]	1,54 [11]

Os parâmetros calculados, apresentados na tabela 6.1, concordam com os valores experimentais, com desvios para a_0 e B_0 , de 1,1% e 6,3%. O espectro Raman para o diamante foi obtido calculando a média da densidade de estados Raman de primeira ordem (equação 6.1) [13], sobre as três coordenadas cartesianas (figura 6.3).

$$\sigma^{xy}(\omega) \propto \sum_{\nu} \frac{\delta(\omega_{\nu} - \omega)}{\omega_{\nu}} \left| \sum_i s_i u_{iz}^{\nu} \right|^2 \quad (6.1)$$

Nesta equação, as somas são sobre todos os modos ν e todos os átomos i . u_{iz}^{ν} representa a componente z do deslocamento do átomo i , pertencente ao vector próprio com frequência ω_{ν} .

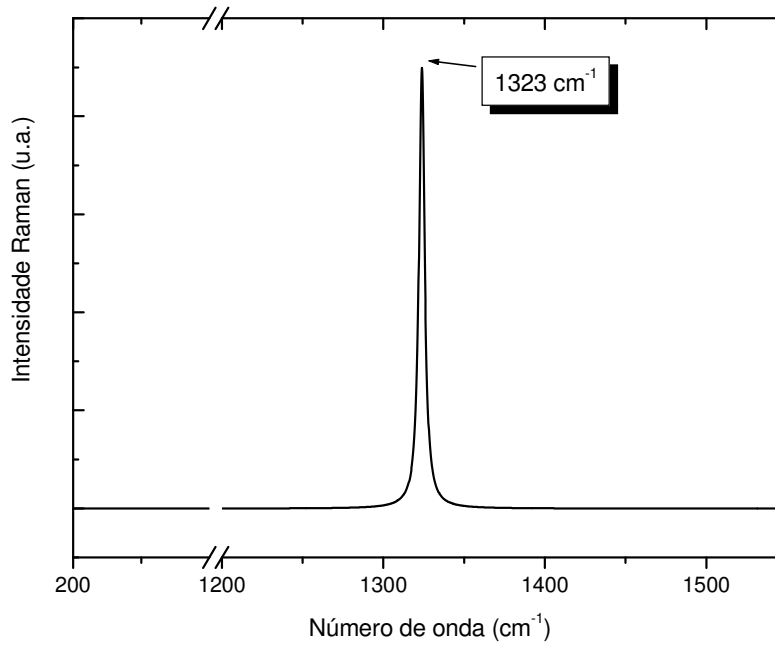


Figura 6.3 Espectro Raman calculado para o diamante.

O espectro Raman, calculado para o diamante puro (figura 6.3), é dominado por uma linha muito estreita a 1323 cm^{-1} , que corresponde ao modo óptico $\Gamma^{(25+)}$, triplamente degenerado, característico do sistema cúbico do diamante e observado experimentalmente a 1332 cm^{-1} [14]. O valor calculado apresenta um desvio de 9 cm^{-1} , relativamente ao valor experimental, ou seja, um erro estimado em apenas 0,6%.

A estrutura de bandas do diamante (figura 6.4) foi calculada a partir dos níveis de Kohn-Sham da supercélula relaxada, em 140 pontos \mathbf{k} .

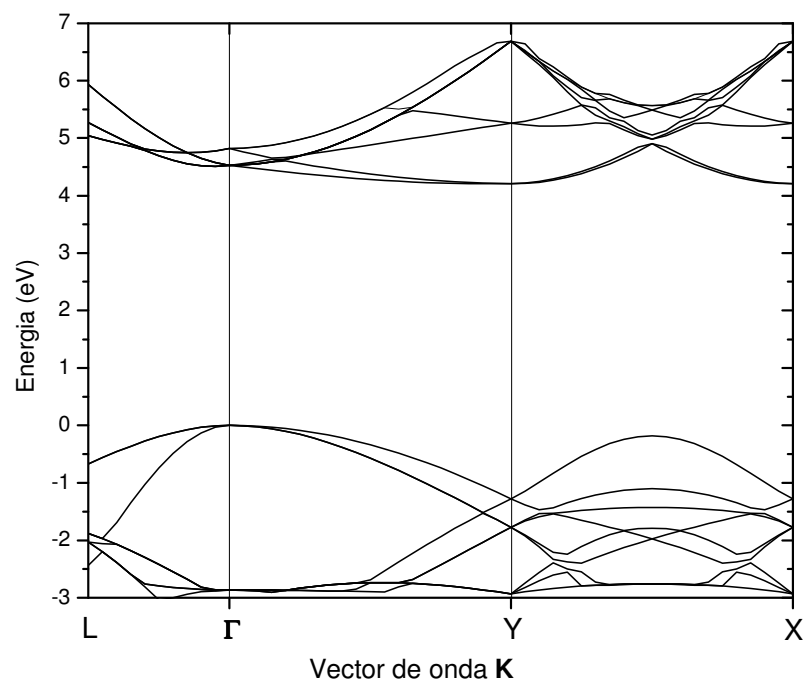


Figura 6.4 Estrutura de bandas electrónica, calculada para o diamante. As linhas inferiores e superiores representam os níveis electrónicos ocupados da banda de valência e os níveis desocupados da banda de condução, respectivamente.

O valor calculado para a banda proibida do diamante é de 4,21 eV (gap indirecto), valor este que é cerca de 22% menor do que o valor experimental de 5,45 eV. Desvios da mesma ordem de grandeza são obtidos para todos os semicondutores e são independentes do pseudopotencial utilizado e da expansão das funções de rede [15, 16]. Esta diferença deve-se à própria TFD que, sendo uma teoria válida para o estado fundamental, não permite conhecer com precisão a posição de estados excitados [17].

6.3.2 Cobalto metálico (β -fcc)

Para o cobalto, escolheu-se como estado de referência a configuração cúbica *fcc*, visto ser esta a estrutura do metal para as temperaturas típicas de deposição do diamante CVD (~ 1000 K).

A rede foi modelada partindo de uma supercélula, contendo apenas um átomo de cobalto. O número de pontos **k** teve, contudo, de ser aumentado para 216 (6^3),

enquanto que a energia de corte, para as ondas planas, passou a ser de 400 Ry. No gráfico da figura 6.5, é evidente o excelente ajuste da equação de estado aos valores obtidos para a energia do sistema para diferentes tamanhos da supercélula. A partir deste ajuste, obtêm-se desvios de apenas 4%, para o a_0 , 27% para o B_0 e 3% para o B'_0 , relativamente aos valores experimentais.

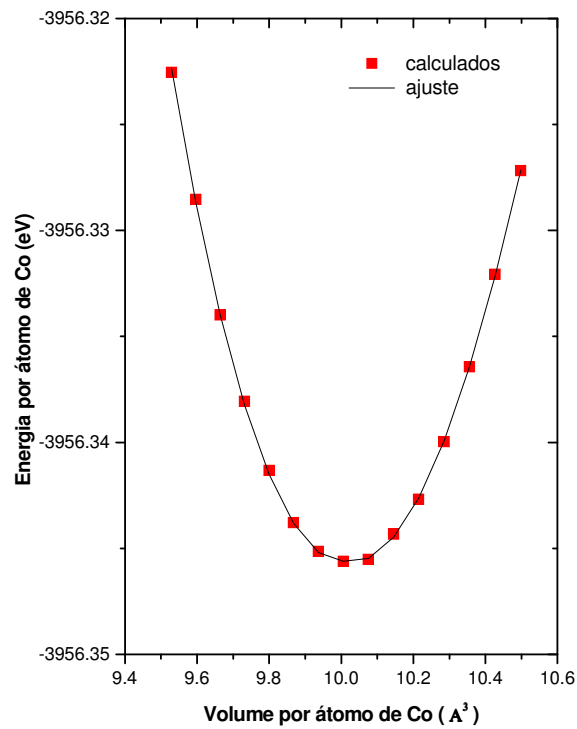


Figura 6.5 Gráfico da energia por átomo de cobalto em função do volume. Ajuste realizado com base na equação de estado de Murnaghan.

Tabela 6.2 Parâmetro de rede (a_0), B_0 e B'_0 para o cobalto metálico β -fcc.

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Calc.	3,42	295	5,6
Exp.	3,57 [18]	232 [19]	5,8 [18]

6.3.3 Moléculas simples

Para as moléculas do hidrogénio (H_2), mono-hidreto de cobalto (CoH) e di-hidreto de cobalto (CoH_2), foram calculadas as respectivas energias e comprimentos de ligação dos seus átomos nos correspondentes estados fundamentais. A partir destes valores foram obtidas as respectivas frequências de vibração. A tabela 6.3 mostra o resultado desses cálculos.

Para a molécula CoH_2 foram testadas duas configurações: a angular, com um $\angle(HCoH)$ inicial de 140° e a linear. Após a relaxação dos átomos, a configuração angular final apresenta um $\angle(HCoH)$ de 82° , enquanto que a linear foi mantida. Contudo, estudos teóricos anteriores [21, 22] e experimentais [23] indicam que a molécula CoH_2 é linear, pelo que não possui actividade no infravermelho. Isto significa que ambos os hidrogénios se vão ligar aos electrões s (com alguma hibridação $s-p$) no estado $d^7 s^2$ do átomo de cobalto. Se, por outro lado, um dos hidrogénios se ligar a uma das orbitais d , num estado $d^8 s^1$ do átomo, cálculos teóricos prevêm que a molécula tenha uma configuração angular [23]. Apesar disso, verificámos que a configuração que corresponde a mais baixa energia é a angular.

Tabela 6.3 Comprimentos e frequências de vibração da molécula H_2 , CoH e CoH_2 . ND significa dados não disponíveis.

Molec.	Spin	r (X-H) (\AA) X=H, Co		ω (cm^{-1})		
		Cal.	Exp.	Cal.	Modo	Exp.
H_2	0	0,77	0,74 [24]	4158	-	4161 [26]
CoH	0	1,48	1,54 [25]	1999	-	ND
CoH_2	$\frac{1}{2}$	1,45	ND	2035	ν_s	ND
\angle				1997	ν_a	1685 [27]
				548	δ	380 [27]
CoH_2	$\frac{1}{2}$	1,49	ND	1792	ν_s	-
<i>linear</i>				1544	ν_a	-

A informação disponível para as moléculas CoH e CoH₂ é muito reduzida. Contudo, o modo ν_a obtido, para a CoH₂ apresenta um desvio de 18,5%, relativamente ao valor experimental conhecido. Não obstante, em face dos resultados obtidos para o diamante, para o cobalto metálico e para algumas moléculas, esperamos que o método AIMPRO, juntamente com os pseudopotenciais atrás referidos, permita modelar com alguma confiança defeitos de cobalto e cobalto-hidrogénio no diamante.

6.4 O cobalto isolado no diamante

Os resultados teóricos conhecidos do cobalto isolado no diamante são sobre o substitucional (Co_s), o intersticial (Co_i) e a bi-lacuna (VCoV) [6], e foram realizados usando a aproximação LAPW (Linearized Augmented Plane Wave Method) [28], implementada no código WIEN97 [29]. Como principal resultado desse estudo, mostrou-se que a formação do cobalto intersticial é energeticamente menos favorável, quando comparada com o cobalto num lugar substitucional e numa bi-lacuna. Nesse trabalho, foi considerada uma supercélula *fcc* de referência, com 54 átomos de carbono, e uma grelha MP-2³. Para a convergência da energia total, foram utilizadas ondas planas, para descrever a região intersticial, tendo o número de ondas planas sido limitado pelo número de onda $7,0/R$, sendo $R=1,2$ u.a. o raio atómico de todas as esferas atómicas.

Neste trabalho, o cobalto isolado, nomeadamente o substitucional e o intersticial, vai ser estudado, utilizando a TFD segundo a metodologia do AIMPRO. Estes defeitos foram construídos a partir da supercélula de 64 átomos do diamante e modelados em diferentes estados de carga (-2, -1, 0, +1, +2). Foram ainda utilizadas as configurações de spin $S=0$, 1 e 2 para os estados de carga +1 e -1, e $S=1/2$, $3/2$ e $5/2$ para os estados de carga +2, 0 e -2. O objectivo é encontrar a configuração electrónica mais estável de cada estado de carga do defeito – aquela que corresponde a menor energia do sistema. Além disso, pretendemos conhecer as energias de formação e os níveis eléctricos dos defeitos.

6.4.1 O cobalto substitucional (Co_s)

O defeito Co_s foi construído, substituindo um átomo de carbono da rede por um átomo de cobalto. Na figura 6.6 apresentam-se as simetrias D_{2d}, C_{3v} e C₁, para este defeito, obtidas a partir de distorções da configuração tetraédrica (T_d). A tabela 6.4 mostra os

resultados da relaxação dos átomos nas diferentes simetrias e em vários estados de carga. Foram obtidos os comprimentos de ligação Co-C e calculadas as respectivas energias de formação (E_f) a partir da equação 3.64. Nesta equação, considerou-se para o termo de correcção $\kappa_A(q)$, o valor $0,53q^2$, correspondente a uma célula com um tamanho $2a_0$ [30]. Este termo resulta da interacção da supercélula carregada com as suas imagens, devido às condições fronteira periódicas.

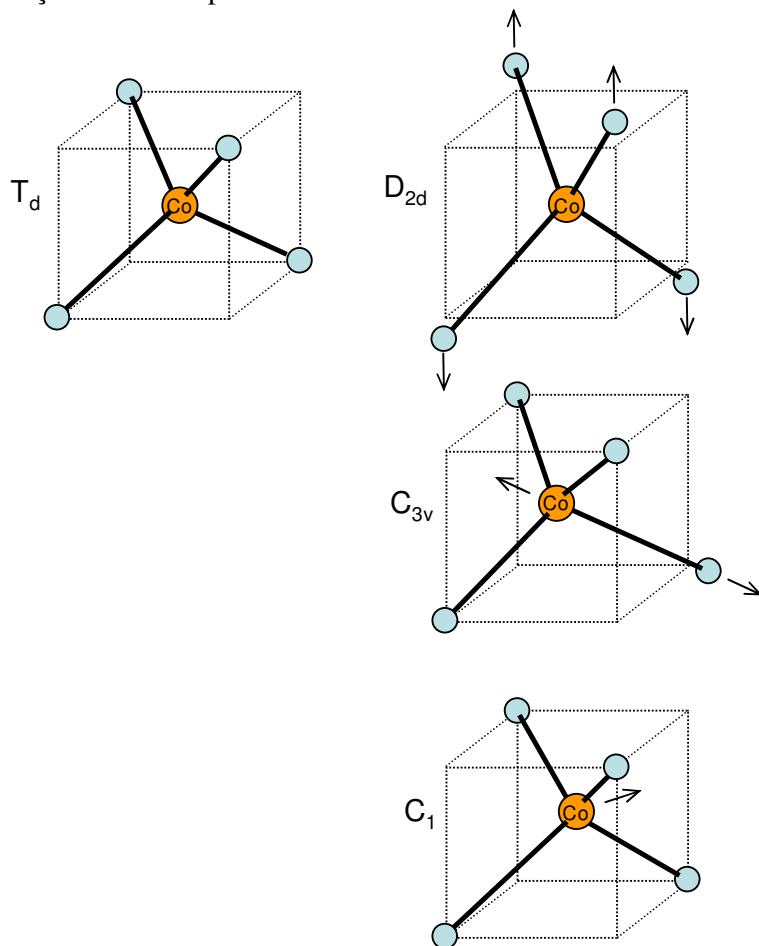


Figura 6.6 Distorções consideradas para o defeito cobalto substitucional, partindo da configuração tetraédrica (T_d). Círculos mais pequenos representam átomos de carbono e o maior o átomo de cobalto.

Os resultados da tabela 6.4 mostram que a simetria T_d é a mais estável do cobalto substitucional, no diamante, para todos os estados de carga, excepto no caso do $(Co_s)^{2+}$, onde se prevê uma simetria mais baixa, C_1 . Quando se consideram distorções do defeito, figura 6.6, os átomos relaxam para uma configuração tetraédrica. Este comportamento é

bastante semelhante ao encontrado no Ni_s no diamante [31, 32], onde a simetria mais estável é igualmente a T_d, apesar de se prever uma configuração C_{3v} para o defeito neutro e com carga +1 [32].

Tabela 6.4 Spin (S), simetria (Sim.) e energia de formação (E_f) do cobalto substitucional no diamante, em diferentes estados de carga.

Co _s	Este trabalho				LAPW [6]		
Carga (e)	S	Sim.	r(Co-C) (Å)	E _f (eV)	S	Sim.	E _f (eV)
2+	1/2	C ₁	1,73	-15,6+2E_F	-	-	-
+	0	T _d	1,72	-6,3+E_F	0	T _d	3,2+E _F
0	1/2	T _d	1,73	6,7	1/2	C ₁	6,2
-	0	T _d	1,73	21,4-E_F	1	C ₁	9,8-E _F
2-	3/2	T _d	1,73	37,7-2E_F	3/2	T _d	13,8-2E _F

A presença na rede de uma impureza tão grande origina uma distorção local considerável. Os primeiros vizinhos estão a cerca de 1,73 Å do Co_s, significando ligações 13% superiores às do diamante puro. Contudo, o deslocamento dos segundos vizinhos é de apenas 3%, pelo que podemos considerar suficiente o tamanho da supercélula de 64 átomos. Mesmo para os diferentes estados de carga do defeito, os comprimentos de ligação Co-C variam menos de 0,01 Å.

Os níveis eléctricos do Co_s foram calculados usando as energias de ionização e afinidade electrónica da célula do diamante, tendo como *marcador* o diamante. De acordo com as equações 3.65 e 3.66, o nível dador (0/+) está localizado a E_v+2,79 eV, enquanto que o aceitador (-/0) está a E_c-2,14 eV. O defeito apresenta ainda um nível duplamente aceitador (2-/-) a E_c-1,61 eV, enquanto que o correspondente nível dador está muito próximo da banda de valência a 140 meV. O mesmo método do *marcador* foi utilizado para o Ni_s, tendo sido encontrados os níveis (0/+) a E_v+2,2 eV e (-/0) a E_c-2,5 eV [31], este último em excelente concordância com o valor experimental. Contudo, não foi encontrado nenhum nível (2-/-), mas prevê-se que o (+/2+) esteja bastante próximo da banda de valência [31], apesar de outros resultados preverem um nível profundo [33].

Relativamente às energias de formação, o valor encontrado para o defeito neutro é semelhante ao obtido com o método LAPW [6]. Contudo, para os restantes estados de carga, os valores de E_f são bastante diferentes.

A figura 6.7 representa os estados de Kohn-Sham para o cobalto substitucional, em diferentes estados de carga e no ponto Γ . De acordo com esta figura, o Co_s apresenta níveis no gap, apesar de apenas o defeito neutro e com carga negativa apresentar níveis ocupados. A configuração electrónica do defeito neutro é $e^4t_2^1$, configuração esta que concorda com a teoria de Ludwig e Woodbury (LW) [34]. Ou seja, de acordo com a LW, os defeitos substitucionais e intersticiais de metais de transição podem ser compreendidos com base nos seus electrões $3d$. No diamante e na presença de um campo cristalino T_d , as orbitais d separam-se em estados e e t_2 . No caso do substitucional, quatro electrões vão para configurações ligantes com quatro átomos vizinhos, enquanto que o intersticial mantém todos os electrões d .

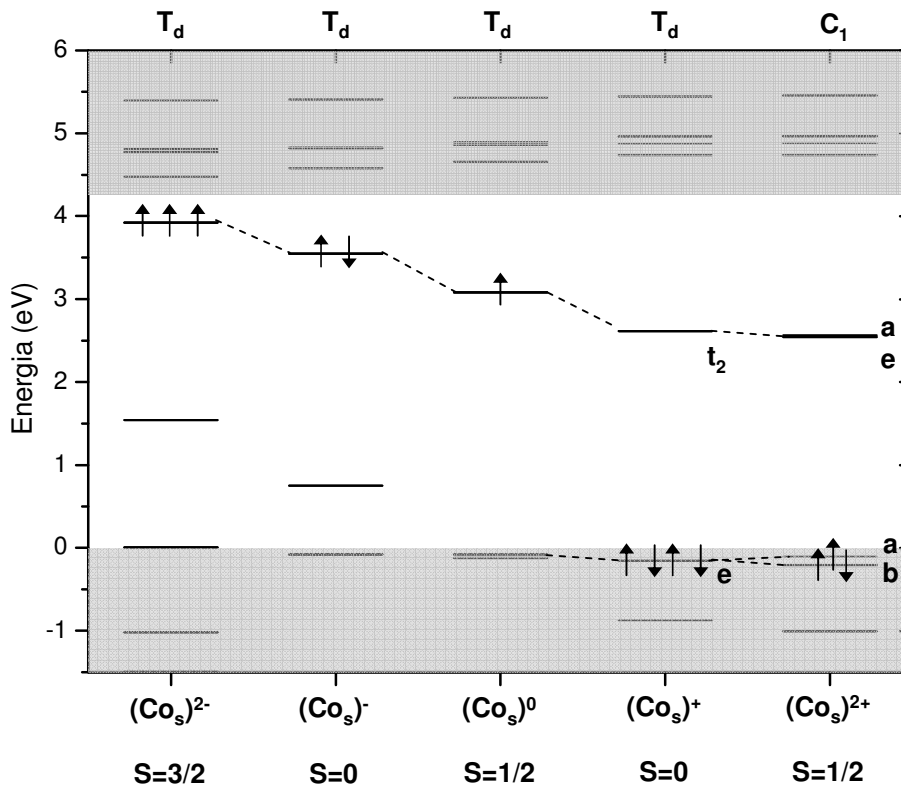


Figura 6.7 Estados de Kohn-Sham para o cobalto substitucional, no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.

A compressão da rede em torno do Co_s poderia, à partida, originar ligações C-C mais curtas e, consequentemente, o aparecimento de modos vibracionais com frequências acima da frequência Raman da rede ($> 1332 \text{ cm}^{-1}$). No entanto, o que se verifica é que a redução de apenas 3% no comprimento das ligações C-C não foi suficiente de forma a criar modos locais de vibração, qualquer que seja o estado de carga do defeito.

6.4.2 O cobalto intersticial (Co_i)

Para o cobalto intersticial, foi colocado um átomo de cobalto nas posições indicadas na figura 6.8, originando as simetrias T_d , C_{3v} e D_{3d} . O resultado da relaxação dos átomos, nestas configurações, é apresentado na tabela 6.5.

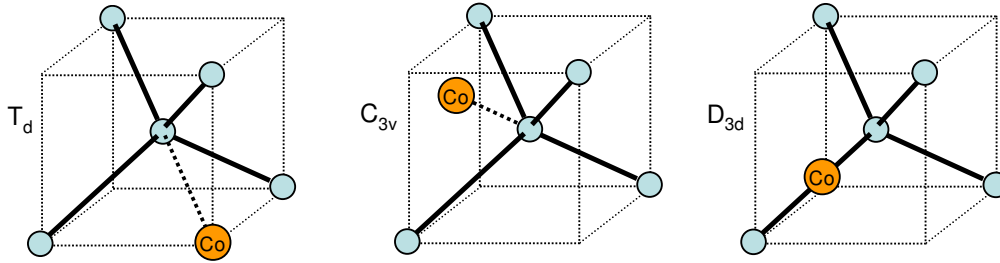


Figura 6.8 Diferentes simetrias consideradas para o defeito cobalto intersticial no diamante.

Tabela 6.5 Resultados da relaxação do cobalto intersticial no diamante, em diferentes estados de carga. Comparação do spin (S), simetria do defeito e energia de formação (E_f) com os da ref. [6].

Co_s	Este trabalho					LAPW [6]		
Carga (e)	S	Sim.	$r(\text{Co-C})$ (Å)	$r(\text{Co-C})$ (Å)	E_f (eV)	S	Sim.	E_f (eV)
2+	1/2	T_d	1,72	1,88	-8,7+2E_F	-	-	-
+	1	T_d	1,72	1,88	1,8+E_F	0	T_d	15,1+ E_F
0	1/2	C_{3v}	1,72	1,88	14,6	1/2	C_1	16,4
-	0	C_{3v}	1,73	1,88	28,8-E_F	0	T_d	9,8- E_F
2-	1/2	C_{3v}	1,73	1,88	46,1-2E_F	-	-	-

Apesar de as simetrias T_d e C_{3v} apresentarem energias muito semelhantes (p. ex. 163 meV para o Co_i^{2+}), a C_{3v} é, sem dúvida, a configuração mais estável para os estados neutro e negativos do defeito. Observa-se, após a relaxação, que o cobalto perturba fortemente a rede nas duas configurações (T_d e C_{3v}), com comprimentos Co-C de 1,73 Å e 1,88 Å, para os quatro próximos vizinhos e seis próximos vizinhos seguintes, respectivamente. As ligações C-C dos primeiros vizinhos são cerca de 8% mais longas, enquanto que os segundos vizinhos têm ligações mais curtas em cerca de 2%, comparativamente às da rede perfeita. Estes resultados são semelhantes aos encontrados para o Ni_i , onde a configuração mais estável é a T_d para os estados de carga positivos [31, 32]. Quanto aos resultados obtidos para o Co_i , com o código LAPW [6], a simetria T_d é confirmada como sendo a mais estável para o defeito $(Co_i)^+$. Para os restantes estados de carga, não foi possível confirmar a baixa simetria C_1 , visto esta não ter sido considerada nos nossos cálculos.

Para o Co_i , os níveis eléctricos calculados incluem um nível dador $(0/+)$, localizado a $E_v+2,3$ eV, e um nível aceitador $(-/0)$ a $E_c-2,6$ eV. O nível $(+/2+)$, para este defeito, está a $E_v+1,45$ eV, enquanto que o aceitador $(2-/0)$ está a apenas a 397 meV da banda de condução. Para o Ni_i , alguns autores encontraram um nível $(0/+)$ a $E_v+1,5$ eV [31], E_v+2 eV [33] e $E_v+0,9$ eV [32], não se conhecendo níveis $(+/2+)$ nem $(2-/0)$. Na figura 6.9, representam-se os níveis eléctricos calculados para o cobalto e comparam-se com os já conhecidos para o níquel.

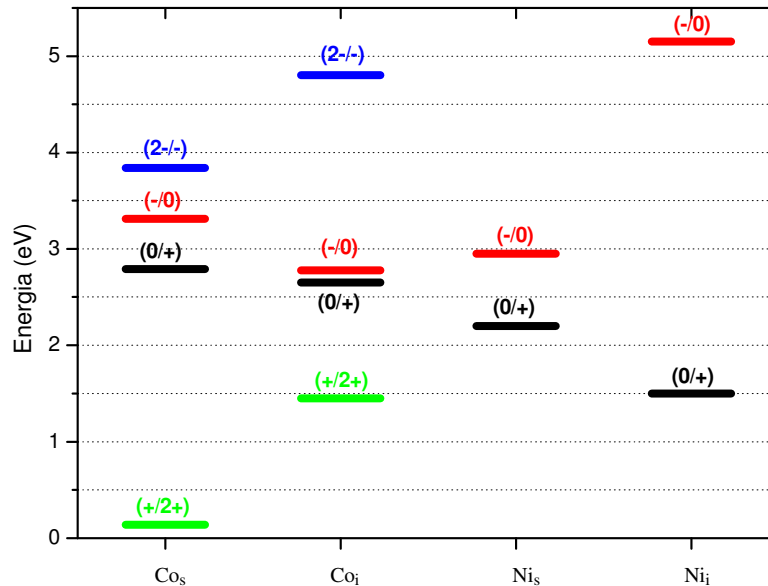


Figura 6.9 Esquema representando a localização, no gap, dos níveis dadores e aceitadores para os defeitos Co_s , Co_i . Para comparação, são apresentados os valores correspondentes aos defeitos Ni_s e Ni_i encontrados na literatura.

Analisando o gráfico da figura 6.9, podemos concluir que tanto o cobalto, como o níquel, quando incorporados em lugares substitucionais e intersticiais no diamante, induzem níveisadores e aceitadores profundos bem no interior da banda proibida, com energias relativamente semelhantes. O cobalto origina ainda níveis duplamenteadores e aceitadores, alguns próximos das bandas de valência e condução.

Para os estados de Kohn-Sham do Co_i , apresentados na figura 6.10, observa-se que o intersticial, nos diferentes estados de carga, apresenta estados ocupados no interior do gap. Verifica-se ainda que o estado fundamental do defeito neutro tem a configuração electrónica $t_2^6 e^3$ tal como previsto pela teoria LW. Podemos assim concluir que tanto o cobalto substitucional como o intersticial seguem o modelo LW, existindo indícios de que o mesmo acontece com o Ni [31].

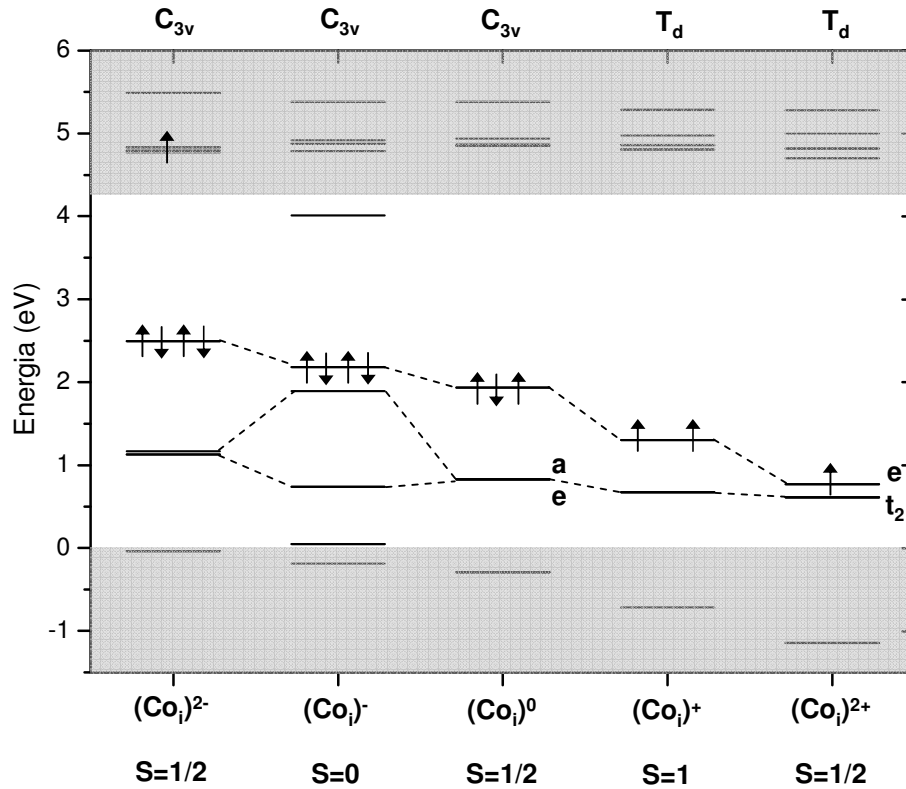


Figura 6.10 Estados de Kohn-Sham para o cobalto intersticial, no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.

O abaixamento da simetria de T_d para C_{3v} , para os estados neutro e negativos, levanta a degenerescência do defeito, sugerindo que este constitui um sistema Jahn-Teller. O mesmo acontece para o $(Co_s)^{2+}$, onde o abaixamento da simetria T_d para C_1 levanta a degenerescência do nível t_2 .

No gráfico da figura 6.11, as energias de formação, calculadas para este defeito, são comparadas com as do defeito substitucional. Conclui-se que, para o mesmo estado de carga, o cobalto substitucional é sempre energeticamente favorecido relativamente ao intersticial. Além disso, os estados de carga positivos de ambos os defeitos apresentam sistematicamente energias de formação bastante inferiores aos dos correspondentes estados neutro e negativos. De acordo com estes resultados, prevê-se pois que o cobalto quando isolado no diamante, seja preferencialmente formado em lugares substitucionais. Estes resultados estão de acordo com o observado anteriormente [6] e são consistentes com os resultados do níquel no diamante [32, 35]. Aqui concluímos que, a haver incorporação de cobalto em lugares substitucionais, isso ocorra, preferencialmente, no estado de carga $(Co_s)^{2+}$. O mesmo parece acontecer com o cobalto intersticial, onde é energeticamente favorável o estado de carga 2+.

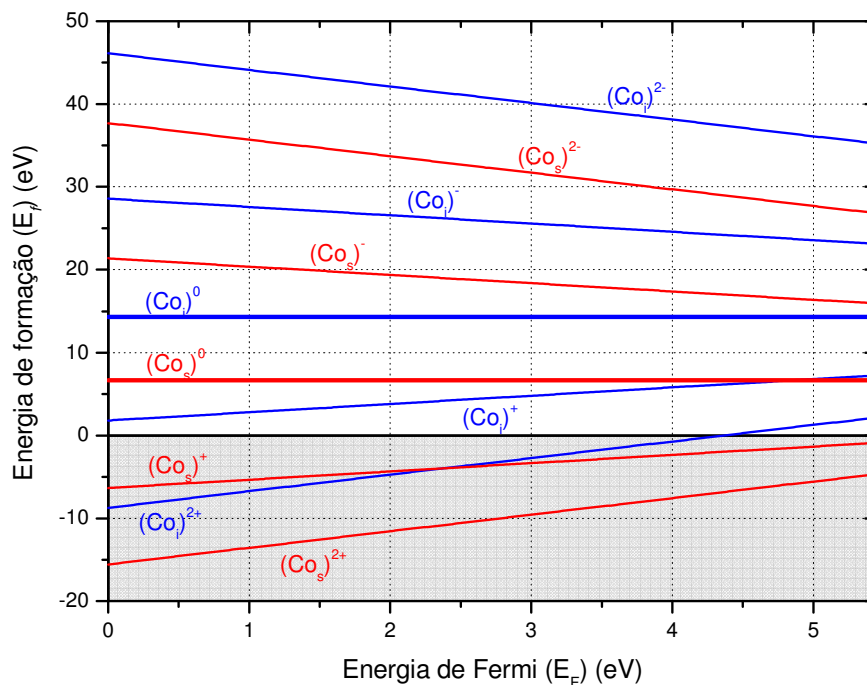


Figura 6.11 Gráfico da variação da energia de formação (E_f), para os defeitos Co_s e Co_i em diferentes estados de carga, em função da energia de Fermi do diamante.

6.4.3 Relação com os centros RES

Os centros paramagnéticos O4, NLO2 e o NWOL1, observados até ao momento e relacionados com o cobalto no diamante, foram identificados experimentalmente como tendo simetrias muito baixas e spin $S=1/2$ [36, 37]. A baixa simetria destes defeitos pode ser interpretada como o resultado da presença na vizinhança do cobalto, de um defeito ou impureza. No caso particular do centro O4, foi sugerido que o seu sinal RES resulta de uma interação do cobalto numa bi-lacuna com um átomo de azoto substitucional vizinho [36]. O envolvimento do N pode ser explicado pela elevada concentração de azoto nas amostras, pelo abaixamento da simetria (VCoV) e ainda pela semelhança com os centros NE relacionados com o Ni no diamante (VN_iVN_s) [38]. Contudo, este modelo tem as suas limitações, já que os resultados RES não conseguem identificar a estrutura hiperfina resultante da interação com o núcleo ^{14}N [36]. Relativamente aos centros NLO2 e NWOL1, até ao momento ainda não existem modelos propostos que permitam explicar os seus sinais paramagnéticos.

Mostrámos aqui que o cobalto isolado pode apresentar baixas simetrias, e com $S=1/2$, apenas com uma distorção local da rede e sem a presença de azoto. Assim, é possível que algum dos centros NLO2 e NWOL1 possa ser identificado com o cobalto substitucional, muito provavelmente o $(\text{Co}_s)^{2+}$.

6.5 Complexos de cobalto e hidrogénio no diamante

A incorporação do hidrogénio no diamante não só ocorre através de ligações ao carbono, para formar os conhecidos grupos CH_x ($x=1, 2, 3$), como também pode ser encontrado isoladamente e ligado a outras impurezas. De facto, resultados experimentais [39] e teóricos [40-43] indicam que o hidrogénio é meta-estável num lugar intersticial tetraédrico, sendo contudo a sua configuração de menor energia a correspondente ao lugar situado no meio da ligação C-C (lugar BC-bound-center). Outros resultados mostraram que o hidrogénio, quando incorporado no diamante, forma defeitos estáveis, tais como dímeros H_2^* (dois átomos de hidrogénio no eixo C-C, um numa posição AB e o outro num lugar BC), e ainda complexos com o boro (B-H), com o azoto (N-H) e com o fósforo (P-H) [44]. Estudos teóricos recentes mostraram a possibilidade de ligações estáveis do hidrogénio a diversos calcogénios como o S, o Se e o Te [45].

Assim, sendo o hidrogénio a impureza mais abundante nos diamantes CVD, e considerando energeticamente favorável a incorporação do Co na rede, como mostram os resultados anteriores, vamos estudar aqui a possibilidade da formação de defeitos Co-H estáveis. Na figura 6.12, encontram-se os vários locais da rede, onde foram colocados átomos de hidrogénio. Esses locais têm habitualmente a seguinte notação: BC (bond-center ou ligação central), AB (anti-bounded ou anti-ligante), C e M.

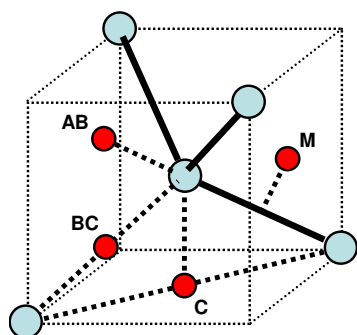


Figura 6.12 Possíveis locais para o hidrogénio no diamante.

6.5.1 Complexos CoH

A figura 6.13 mostra a configuração dos complexos CoH, considerados neste trabalho. Os complexos foram construídos partindo da configuração T_d do cobalto substitucional (figura 6.6) e colocando o H nas posições identificadas na figura 6.12. Na tabela 6.6, é apresentado o spin, comprimentos de ligação Co-H e energias de formação respeitante a cada estado de carga do defeito.

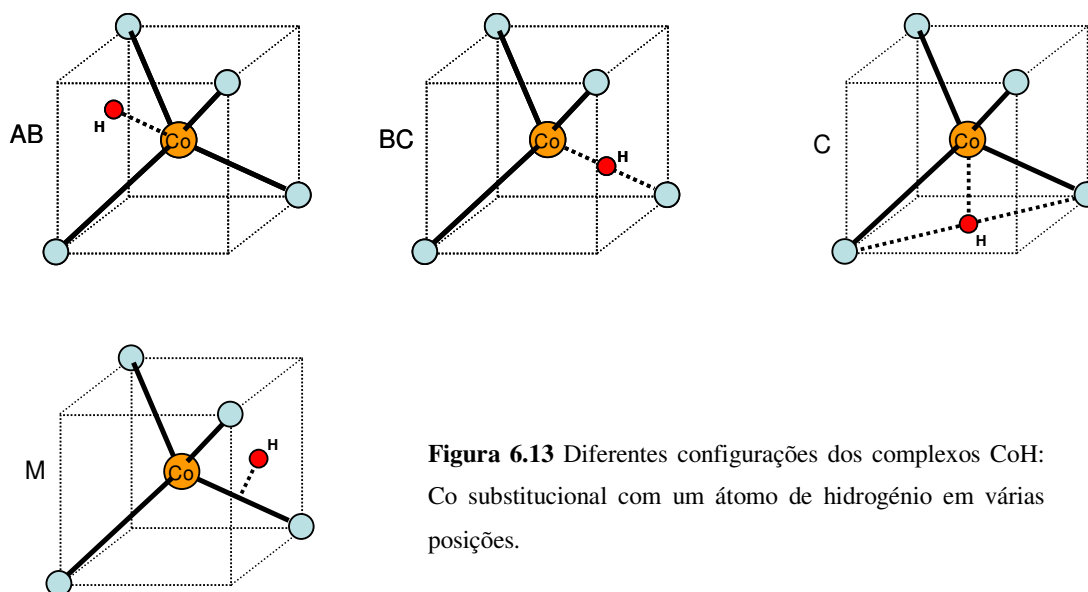


Figura 6.13 Diferentes configurações dos complexos CoH: Co substitucional com um átomo de hidrogénio em várias posições.

Tabela 6.6 Resultados da relaxação dos complexos CoH no diamante, em diferentes estados de carga. Foi encontrado o spin (S) e a simetria correspondente à configuração mais estável. Para estas configurações foram obtidos os comprimentos de ligação Co-H e as energias de formação (E_f).

Carga (e)	(CoH)			
	S	Sim.	$r(\text{Co-H})$ (Å)	E_f (eV)
2+	0	C	1,38	-14,1+2E_F
+	1/2	C	1,38	-3,0+E_F
0	0	AB	1,33	9,2
-	1/2	AB	1,32	23,7-E_F
2-	1	AB	1,32	39,9-2E_F

Os resultados apresentados na tabela anterior indicam que o comprimento Co-H é mais pequeno em cerca de 7% e 11%, relativamente ao da molécula livre (1,48 Å), consoante o H esteja na posição C e AB, respectivamente. Os comprimentos Co-C sofrem alterações relativamente aos comprimentos do defeito Co_s, sendo igualmente dependentes do local onde se encontra o H (figura 6.14). Verifica-se que estes comprimentos sofrem variações inferiores a 0,02 Å para diferentes estados de carga.

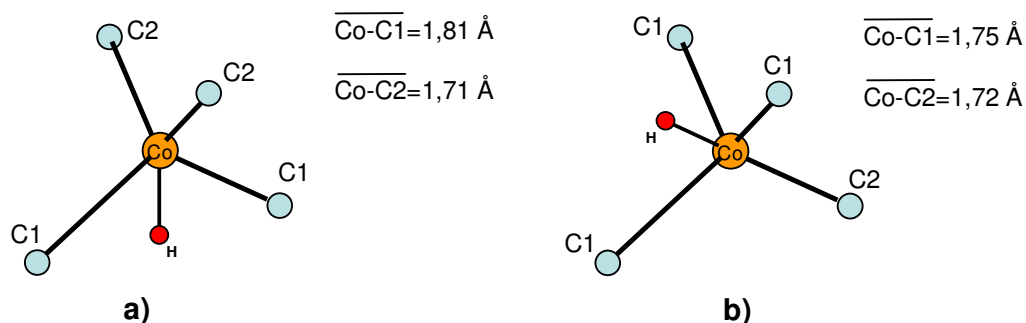


Figura 6.14 Comprimentos de ligação do cobalto aos átomos de carbono vizinhos com o hidrogénio na posição: a) C, para o estado 2+; b) AB, para o estado neutro.

As energias de formação, calculadas para estes defeitos, permitem concluir que os estados de carga positivos são igualmente os que apresentam os valores mais baixos, indicando que são preferencialmente formados com o hidrogénio na posição C. Assim,

justifica-se o cálculo dos MLV apenas para os estados positivos. Na tabela 6.7, indicam-se as frequências dos modos do defeito CoH, que se encontram acima da frequência Raman do diamante. O modo dominante do defeito, esquematizado na figura 6.15, é caracterizado pela elongação/contração da ligação Co-H – o modo ν .

Tabela 6.7 Frequências dos modos locais de vibração para o defeito CoH nos estados de carga positivos. Indicam-se os átomos que participam da vibração, e o tipo de modo.

MLV	(CoH) ⁺	(CoH) ²⁺
ω (cm ⁻¹)	2738	2454
Átomos	Co, H	Co, H
Modo	ν	ν

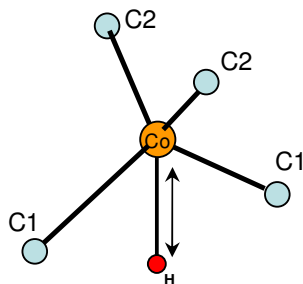


Figura 6.15 Esquema ilustrando o modo ν do defeito CoH.

Os estados de Kohm-Sham, obtidos para este defeito (figura 6.16), indicam que a degenerescência inicial existente no cobalto substitucional é completamente levantada nos estados de carga positivos. A ligação do Co_s a um hidrogénio transforma os estados t_2 e e em estados **a** e **b**. Para o estado de carga neutro, a configuração inicial $e^4 t_2^1$, do Co_s é transformada numa configuração $e^4 a^2$ com a ligação ao H. De facto, a ligação ao hidrogénio induz mais níveis ocupados no interior do gap.

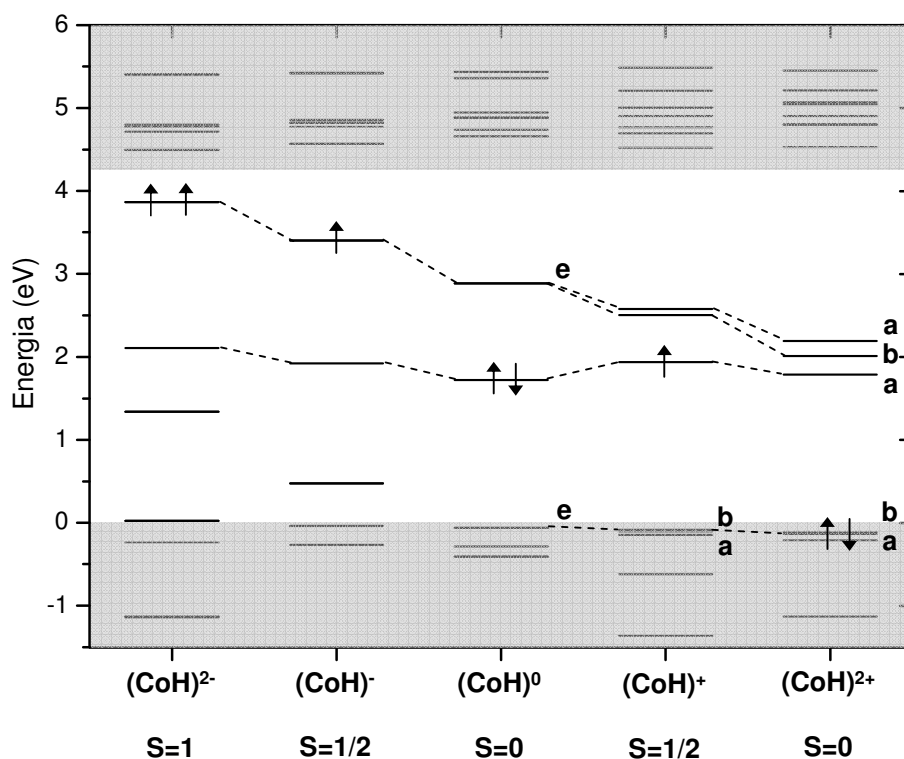


Figura 6.16 Estados de Kohn-Sham para o defeito CoH, no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.

6.5.2 Complexos CoH₂

Com os defeitos a seguir apresentados (figura 6.17), pretendemos conhecer a eficácia do cobalto em capturar dois átomos de hidrogénio, criando consequentemente ligações estáveis. Seguindo a mesma metodologia dos defeitos CoH, os átomos de hidrogénio foram colocados nas posições AB, BC, C e M (figura 6.12), em torno de um cobalto substitucional com simetria T_d .

Contudo, apesar de termos partido de cinco configurações distintas para o defeito CoH₂, verifica-se que, após a relaxação dos átomos, apenas conseguimos identificar duas verdadeiramente diferentes, aqui referidas por E e F, e representadas por setas na figura 6.17. Na tabela são indicados os principais parâmetros desses centros, entre os quais o comprimento e ângulo de ligação Co-H.

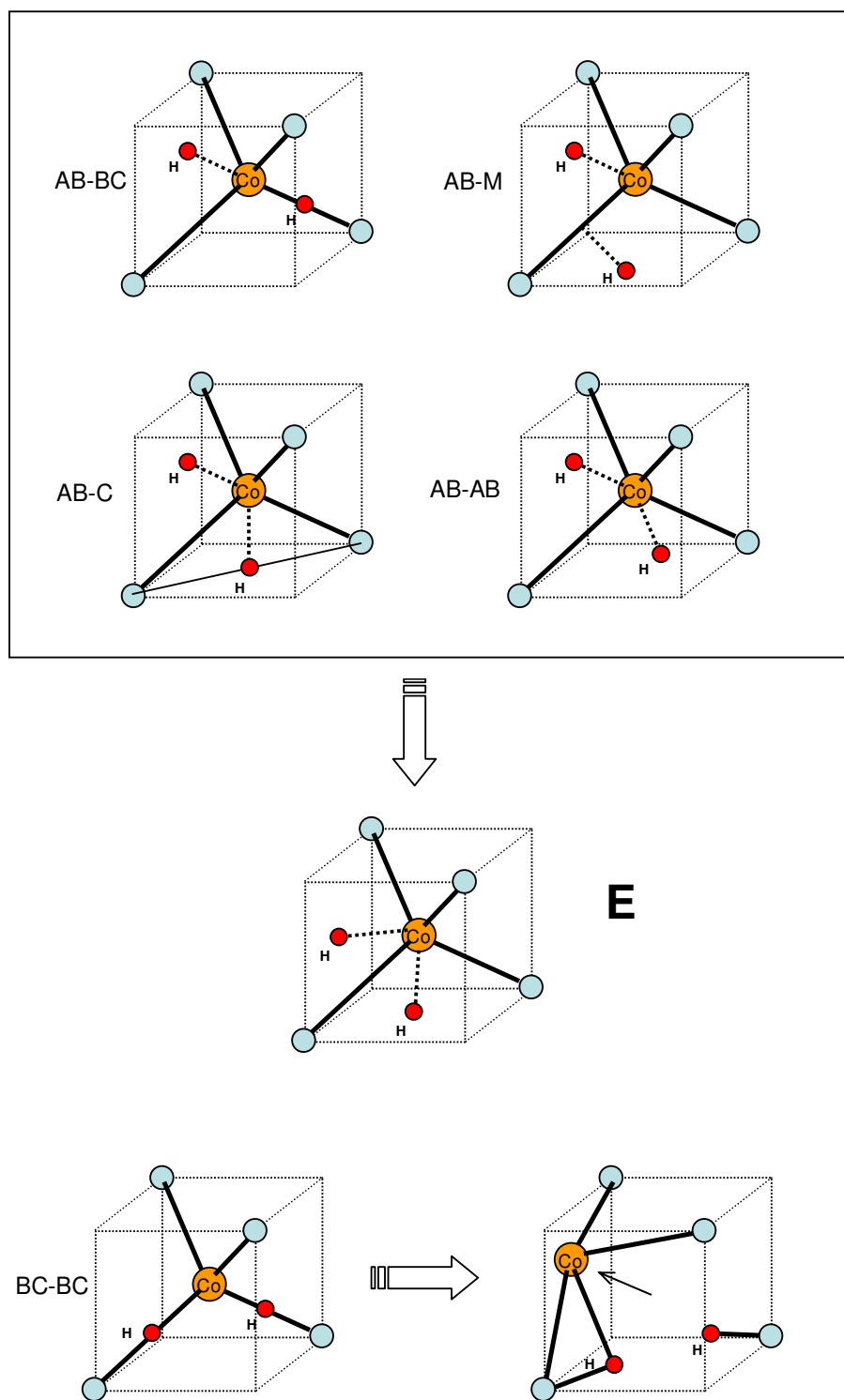


Figura 6.17 Diferentes configurações dos complexos CoH_2 utilizadas nos cálculos. Indicadas por setas encontram-se as configurações finais (E) e (F) dos defeitos, após a relaxação dos átomos.

Tabela 6.8 Complexos CoH_2 no diamante, em diferentes estados de carga. Para as configurações finais, foram obtidos o spin (S), os comprimentos de ligação CoH e os ângulos de ligação HCoH assim como as energias de formação (E_f).

Carga (e)	(CoH ₂)				
	S	Conf. Final	r(Co-H) (Å)	$\angle(\text{HCoH})$ (°)	E_f (eV)
2+	1/2	E	1,40 1,37	93	-11,3+2E_F
+	0	F	- -	-	-1,1+E_F
0	1/2	E	1,33 1,32	115	12,0
-	0	E	1,31 1,31	113	26,1-E_F
2-	1/2	E	1,31 1,31	108	42,2-2E_F

Quando os dois átomos de hidrogénio são colocados em posições BC, entre o cobalto e carbonos vizinhos, constata-se que as ligações Co-C são quebradas, acabando os hidrogénios por ficar ligados aos respectivos átomos de carbono (configuração F). Para o defeito $(\text{CoH}_2)^+$ esta configuração constitui a de menor energia, enquanto que para os restantes estados de carga, a configuração mais estável é a E. Além disso, o defeito $(\text{CoH}_2)^{2+}$ é o que apresenta os ângulos de ligação $\angle(\text{HCoH})$ mais próximos da molécula livre (cerca de 84°), e ainda menores desvios nos comprimentos Co-H (cerca de 3% mais curtos). Os comprimentos Co-C para os quatro carbonos vizinhos, são semelhantes aos dos defeitos Co_3 e CoH , indicando que a rede conseguiu acomodar bastante bem os dois hidrogénios em torno do Co.

Mais uma vez só foram calculados os modos de vibração dos defeitos com carga positiva, visto serem estes os que apresentam a energia de formação mais baixa. Os resultados apresentados na tabela 6.8 e a figura 6.18 descrevem esses modos.

Tabela 6.9 Frequências dos modos locais de vibração para o defeito CoH_2 nos estados de carga positivos. Indicam-se os átomos que participam da vibração, e o seu tipo.

MLV	$(\text{CoH}_2)^+$				$(\text{CoH}_2)^{2+}$		
$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	3257	2444	2060	1559	2573	2454	1459
Átomos	C, H	C, H	C, H	C, H	Co, H	Co, H	Co, H, C
Modo	v-a	v-b	δ -a	δ -b	ν_s	ν_a	δ

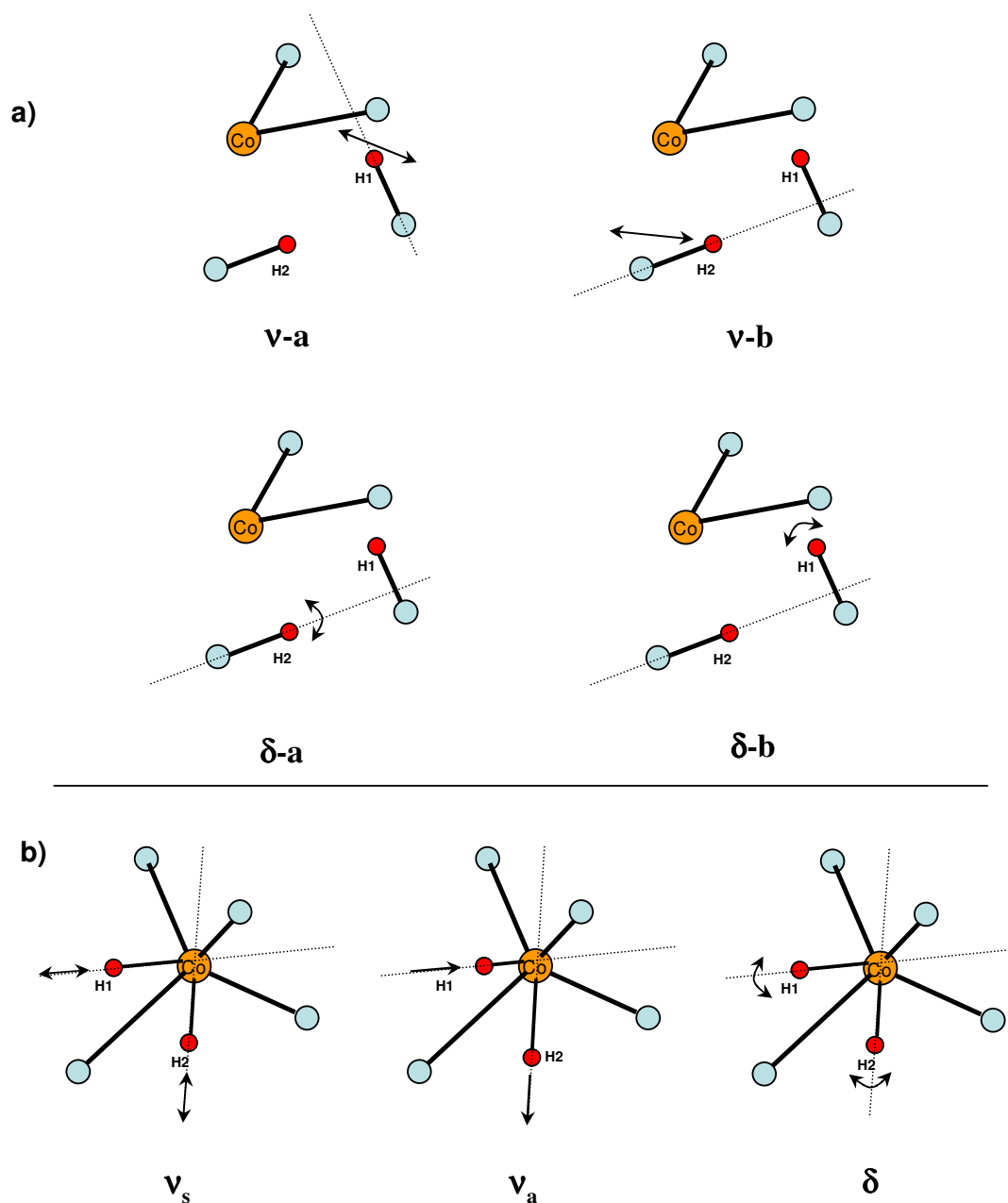


Figura 6.18 Esquema ilustrando os modos mais energéticos dos defeitos: a) $(\text{CoH}_2)^+$ e b) $(\text{CoH}_2)^{2+}$.

De acordo com a figura 6.18, os modos mais energéticos, obtidos para o defeito $(\text{CoH}_2)^+$, o v-a e o v-b, têm origem no modo sp^3 CH [46, 47]. Apesar de este modo ser normalmente identificado com uma frequência de 2914 cm^{-1} , os valores aqui encontrados de 3257 cm^{-1} e 2444 cm^{-1} podem ser justificados com base na participação do cobalto. De facto, a direcção de vibração C-H não coincide com a direcção da ligação. A incorporação do cobalto pode deformar as ligações dos átomos vizinhos. Os comprimentos de ligação C-H são, na posição de equilíbrio, $1,06 \text{ Å}$ e $1,16 \text{ Å}$, respectivamente para os modos v-a e o v-b. Quando comparamos estes comprimentos com as ligações sp^3 C-H, da molécula do metano (CH_4), verificamos que as primeiras são, respectivamente, 3,6% mais curtas e 5,4 % mais longas, justificando assim as diferentes frequências. Quanto aos modos δ -a e δ -b, estes têm origem nas ligações C-H, podendo assim admitir-se que o cobalto possa igualmente influenciar as respectivas frequências.

Para o defeito $(\text{CoH}_2)^{2+}$, as frequências calculadas correspondem a modos de elongação/contracção e flexão. Quando comparados com os da molécula livre (tabela 6.3), vemos que estes modos ocorrem a frequências bastante superiores. A razão pode dever-se a comprimentos Co-H mais curtos (cerca de 3%) e a um maior ângulo $\angle(\text{HCoH})$ (cerca de 11%).

Os níveis de Kohn-Sham para este defeito (figura 6.19) também indicam a presença de estados no interior do gap. No defeito neutro, a redução da simetria, devido à introdução de outro hidrogénio, levantou a degenerescência do nível e do defeito $(\text{CoH})^0$.

Os níveis eléctricos, para este defeito e para o CoH, foram determinados pelo método marcador (MM), tal como foi feito para o cobalto isolado, e encontram-se indicados no gráfico da figura 6.20. Concluímos que ambos os defeitos apresentam níveis eléctricos profundos. De facto, quando comparamos estes níveis com os do cobalto isolado (figura 6.9), observamos que os $(2/-)$ e $(+/2+)$ se encontram mais afastados das respectivas bandas de condução e de valência. A captura de e em hidrogénio, pelo cobalto substitucional, dá origem a um nível duplamente dador com energia $E_v+2,01 \text{ eV}$, enquanto que a formação do defeito CoH_2 origina um nível duplamente aceitador a $1,8 \text{ eV}$ da banda de condução.

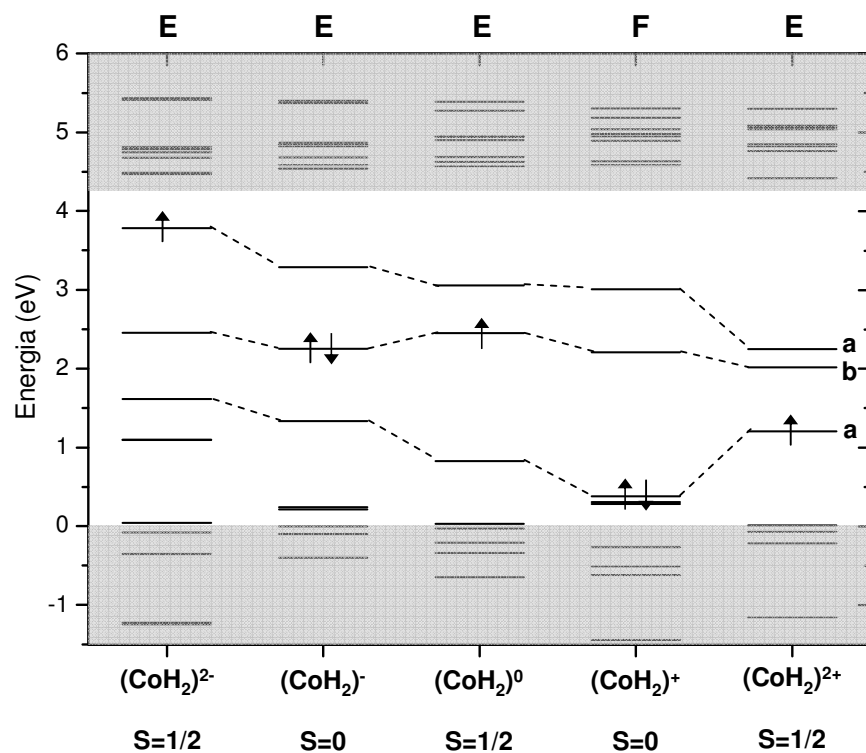


Figura 6.19 Estados de Kohn-Sham para o defeito CoH_2 , no ponto Γ , em diferentes estados de carga. É apenas indicada a ocupação do último estado no interior do gap. As bandas de valência e condução são indicadas a cinzento.

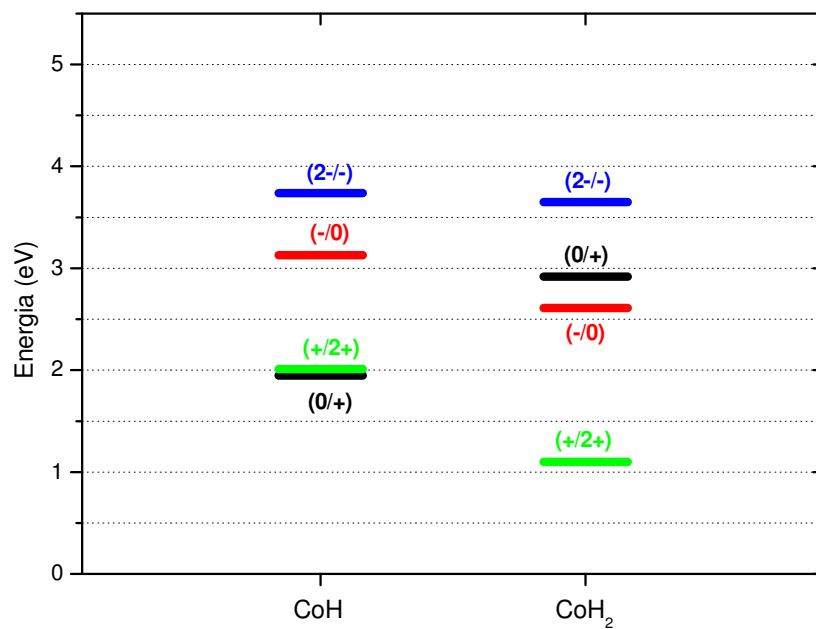


Figura 6.20 Esquema representando a localização, no gap, dos níveis doadores e aceptores para os defeitos CoH , CoH_2 .

Podemos então concluir que, a incorporação de hidrogénio não neutraliza os níveis eléctricos dos defeitos de cobalto substitucional e intersticial, mesmo quando existem níveis superficiais. Este comportamento é contrário ao observado para a maior parte das impurezas que originam níveis superficiais no gap do diamante, é o caso do boro, do azoto e do fósforo [44, 48, 49]. Para estas impurezas, a incorporação de hidrogénio forma ligações estáveis, acabando por neutralizar os seus níveis. Contudo, recentemente verificou-se que o tratamento por plasma de hidrogénio de amostras de germânio, implantadas com cobalto, neutraliza os níveis eléctricos no gap associados a diversos defeitos de cobalto [50]. Estes dois comportamentos distintos do hidrogénio, nos níveis eléctricos do cobalto, podem eventualmente ser explicados pela enorme diferença entre as bandas proibidas dos dois materiais (5,45 eV e 0,67 eV [51]). Um pequeno desvio destes níveis pode imediatamente colocá-los no interior das bandas de valência e condução. Além disso, os defeitos criados no germânio por implantação, com átomos de cobalto são estruturalmente diferentes, incluindo quase sempre lacunas.

Na figura 6.21 comparam-se as energias de formação dos defeitos CoH e CoH₂.

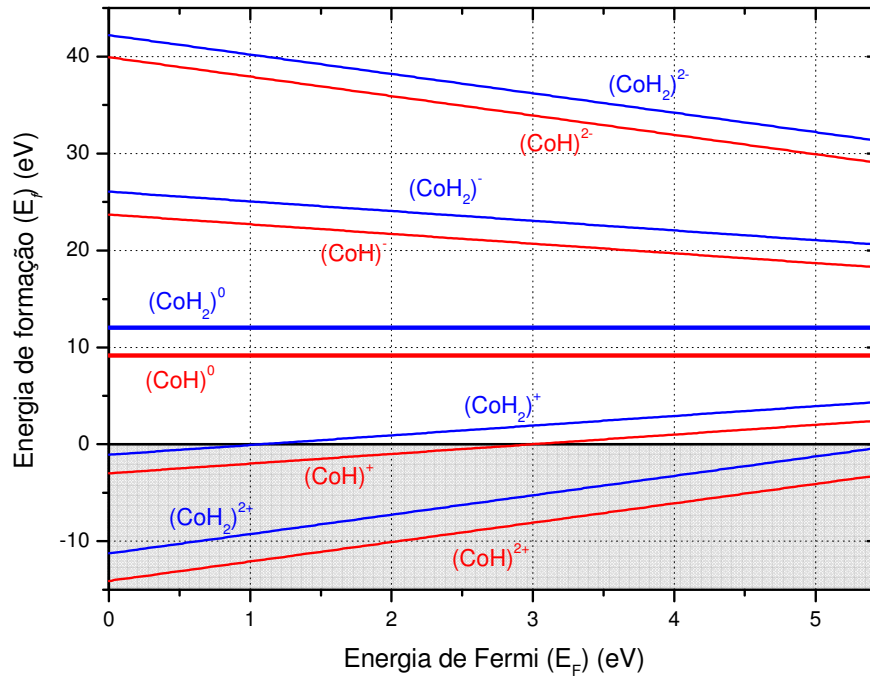


Figura 6.21 Gráfico da variação da energia de formação (E_f), para os defeitos CoH e CoH₂ em diferentes estados de carga, em função da energia de Fermi do diamante.

Tal como no cobalto isolado, a formação dos centros CoH e CoH_2 , nos estados de carga positivos, é extremamente favorável, qualquer que seja o nível de Fermi. Assim, podemos prever que, durante a deposição de diamante CVD sobre substratos de cobalto, onde o hidrogénio existe em grande quantidade, se formem estes defeitos.

O gráfico da figura 6.22 mostra como varia a energia de formação dos defeitos estudados neste trabalho, nos estados de carga positivos, com o valor de E_F do diamante.

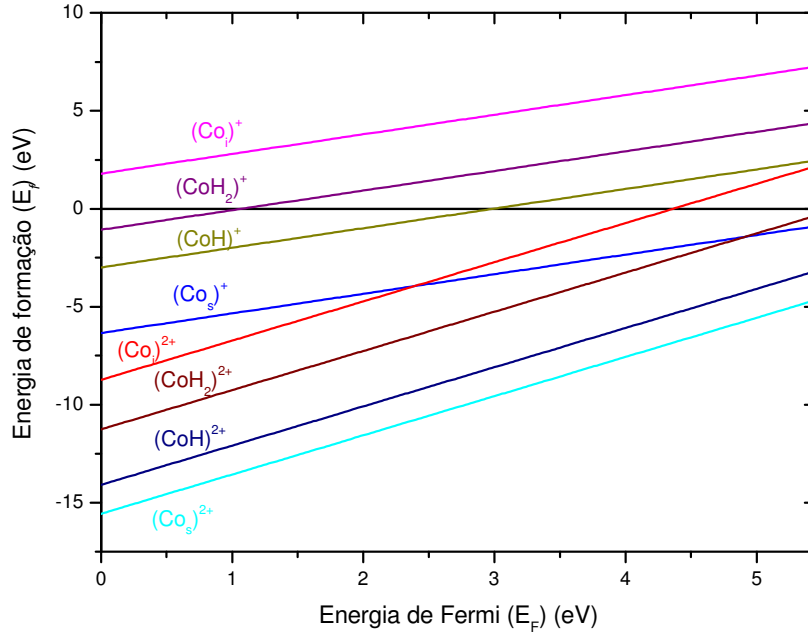


Figura 6.22 Gráfico da variação da energia de formação (E_f), para os defeitos Co_s , Co , CoH e CoH_2 , nos estados de carga positivos, em função da energia de Fermi do diamante.

Este gráfico mostra que quase todos os defeitos, nos estados de carga + e 2+, apresentam uma energia de formação negativa. Isso significa que os mesmos são energeticamente favoráveis, ocorrendo libertação de energia aquando da sua formação na rede, a partir dos seus estados de referência. No entanto, verificamos que os estados de carga 2+ apresentam os valores de E_f mais baixos, sendo portanto os defeitos que se formam maioritariamente. Assim, acreditamos que a espécie $(\text{Co}_s)^{2+}$ seja efectivamente a primeira a ser formada, constituindo o ponto de partida para a formação dos restantes defeitos. Contudo, tendo em conta que os restantes defeitos apresentam também valores de E_f negativos, isto significa que podem co-existir na mesma amostra, em várias concentrações.

Estudos anteriores demonstram que a grande maioria dos filmes de diamante CVD são caracterizados por apresentarem grandes concentrações de lacunas, sob a forma de mono-lacunas, bi-lacunas e aglomerados [52-54]. Assim, estamos convictos de que defeitos Co-H possam existir ligados a lacunas. Na realidade, pensamos que estes complexos podem ter energias de formação inferiores aos defeitos Co-H, dado que a incorporação do cobalto seria facilitada num espaço maior da rede.

Os defeitos aqui modelados constituem os centros mais simples contendo cobalto e hidrogénio. Contudo, devido às características próprias de cada um dos processos de síntese, o HPHT e o MPCVD, esperamos a formação de uma grande diversidade de defeitos de cobalto, alguns dos quais específicos de cada uma das técnicas. Assim, cremos que, sendo o azoto a impureza dominante nos HPHT, teremos maioritariamente os complexos Co-N, enquanto que a presença do hidrogénio nos CVD originará, na quase totalidade, centros Co-H que incluem lacunas.

A existência de níveis no interior do gap sugere que estes defeitos sejam opticamente activos, caracterizando-se por energias de transição no intervalo 1,5-3 eV, onde se encontram a grande maioria dos níveis de Kohn-Sham. Assim, algumas das emissões fotoluminescentes, observadas na região do visível dos filmes (capítulo 5), podem ter origem nestes defeitos.

Quanto aos modos locais de vibração, calculados para estes defeitos, não foi possível associá-los completamente às bandas de absorção no infravermelho, observadas nos filmes e nos HPHT. Contudo, identificámos modos específicos, nomeadamente os modos flexão dos defeitos $(\text{CoH}_2)^+$ e $(\text{CoH}_2)^{2+}$, cujas frequências, a 1559 cm^{-1} e 1459 cm^{-1} , estão suficientemente próximas de algumas bandas observadas nas amostras HPHT e CVD. É o caso das bandas 1460 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} , observadas nos diamantes HPHT, e das 1459 cm^{-1} e 1602 cm^{-1} nos CVD.

Os defeitos de cobalto e cobalto-hidrogénio, aqui apresentados, têm valores de spin muito baixos ($S=0$ e $S=1/2$) para os estados de carga positivos, sendo também os que apresentam as energias de formação mais baixas. Este factor pode ser determinante para justificar a extrema dificuldade na detecção de sinais paramagnéticos, associados a defeitos com cobalto.

Referências

- [1] R. Jones, P. R. Briddon, S. Oberg, *Philos. Mag. Lett.* 66 (1992) 67.
- [2] J. P. Goss, R. Jones, S. J. Breuer, P. R. Briddon, S. Oberg, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3041.
- [3] B. J. Coomer, A. Resende, J. P. Goss, R. Jones, S. Oberg, P. R. Briddon, *Physica B* 273-274 (1999) 520.
- [4] J. P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, T. D. Shaw, P. R. Briddon, M. Rayson, S. Oberg, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 195208.
- [5] R. Larico, J. F. Justo, W. V. m. Machado, L. V. C. Assali, *Physica B* 340-342 (2003) 84.
- [6] L. V. C. Assali, W. V.M. Machado, R. Larico, J. F. Justo, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 819.
- [7] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [8] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3641.
- [9] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [10] R. P. Feymann, *Phys. Rev* 56 (1939) 340.
- [11] *Physics of Group IV and III-V Compounds*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17a (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p.107.
- [12] K. Geschneider, Jr., in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1964), Vol. 16, p. 275
- [13] W. Hayes, R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, Wiley, New York, 1978
- [14] S. A. Solin, A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 1687.
- [15] D. A. Liberman, *Phys. Rev. B* 62 (11) (2000) 6851.
- [16] R. Larico, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, J. F. Justo, *Comp. Mater. Sci.* 30 (2004) 62.
- [17] R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham, *Phys. Rev. B* 37(17) (1988) 10159.
- [18] R. W. G. Wykoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1965), Vol. 1.
- [19] E. C. Svensson, B. M. Powell, A. D. B. Woods, W. –D. Teuchert, *Can. J. Phys.* 57 (1977) 253.
- [20] C. S. Yoo, H. Cynn, P. Söderlind, and V. Iota, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000) 4132.
- [21] F. Ruette, G. Blyholder, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 2042.

- [22] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, C. W. Bauschlicher, Jr., J. Chem. Phys. 81 (1984) 1373.
- [23] A. E. S. Miller, C. S. Feigerle, W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. 84 (1986) 4127.
- [24] U. Fink, T. A. Wiggins, D. H. Rank, J. Mol. Spectrosc. 18 (1965) 384.
- [25] <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
- [26] K. P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. IV, Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [27] R. L. Rubinovitz, T. A. Cellucci, E. R. Nixon, Spectrochim. Acta, 43A (1987) 647.
- [28] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method (Kluwer Academic, Norwell, 1994).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Iutz, WIEN97, A full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 1990.
- [30] G. Makov, M. C. Payne, Phys. Rev. B 51 (1995) 4014.
- [31] J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones, S. Oberg, J. Phys.: Cond. Matter 16 (2004) 4567.
- [32] R. Larico, L. V. C. Assali, W. V. M. Machado, J. F. Justo, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 720.
- [33] U. Gerstmann, M. Amkreutz, H. Overhof, Phys. Status Solidi b 217 (2000) 665.
- [34] G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, Electron Spin Resonance in Semiconductors (Solid State Physics vol. 13) (New York: Academic).
- [35] R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado, L. V. C. Assali, Physica b 376-377 (2006) 292.
- [36] D. J. Twitchen, J. M. Baker, M. E. Newton, K. Johnston, Phys. Rev. B 61 (2000) 9.
- [37] V. A. Nadolinny, J. M. Baker, O. P. Yuryeva, M. E. Newton, D. J. Twitchen, Yu. N. Palyanov, Appl. Magn. Reson. 28 (2005) 365.
- [38] V. A. Nadolinny, A. P. Yelisseyev, J. M. Baker, M. E. Newton, D. J. Twitchen, S. C. Lawson, O. P. Yuryeva, B. N. Feigelson, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 7357.
- [39] E. Holzschuh, W. Kundig, P. F. Meier, B. D. Patterson, J. P. F. Sellscop, M. C. Stemmet, H. Appel, Phys. Rev. A 25 (1982) 1272.
- [40] T. A. Claxton, A. Evans, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 82 (1986) 2031.
- [41] T. L. Estle, S. Estreicher, D. S. Marynick, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1547.
- [42] P. R. Briddon, R. Jones, G. M. S. Lister, J. Phys. C 21 (1988) L1027.

- [43] S. P. Mehandru, A. B. Anderson, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 689.
- [44] J. P. Goss, R. Jones, M. I. Heggie, C. P. Ewels, P. R. Briddon, S. Oberg, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 115207.
- [45] S. J. Sque, R. Jones, J. P. Goss, P. R. Briddon, *Physica B* 340-342 (2003) 80.
- [46] B. Dischler, C. Wild, W. Müller-Sebert, and P. Koidl, *Physica B* 185 (1993) 217.
- [47] K. MacNamara, B. Williams, K. Gleason, B. E. Scruggs, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2466.
- [48] D. Ballutaud, F. Jomard, J. Le Duigou, B. Theys, J. Chevallier, A. Deneuve, F. Pruvost, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 1171.
- [49] R. R. Zeisel, C. E. C. E. Nebel, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1875.
- [50] J. Lauwaert, J. Van Gheluwe, P. Clauws, *Physica B: Condensed Matter*, In Press 2007.
- [51] Ben G. Streetman, Sanjay Banerjee (2000). *Solid State electronic Devices*, 5th edition, New Jersey: Prentice Hall, 524.
- [52] S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr, *Diamond Relat. Mater.* 1 (1992) 407.
- [53] S. Dannefaer, T. Bretagnon, D. Kerr, *Diamond Relat. Mater.* 2 (1992) 1479.
- [54] R. Susuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki, A. Uedono, S. Tanigawa, H. Funamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 2237.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

7.1 Diamantes HPHT

O estudo apresentado neste trabalho sobre dois diamantes HPHT tipo Ib, obtidos a partir de catalisadores contendo apenas cobalto, permitiram chegar às conclusões a seguir enumeradas.

1. Os dados apresentados no capítulo 4 apontam para que o cobalto presente em diamantes HPHT do tipo Ib, se comporte como um aceitador, através da captura de electrões do azoto, originando o defeito N^+ . Este comportamento, era, até ao presente trabalho, apenas atribuído ao níquel.
2. Foram identificadas cadeias C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$), em regiões dos diamantes onde ocorre a incorporação do cobalto. É assim sugerida a formação de complexos $Co-C_nH_{2n+2}$ ($n \geq 1$). Os modos de vibração ν_s e ν_A dos grupos CH_2 podem ser influenciados pela presença do cobalto. As frequências de vibração observadas a 1463 cm^{-1} e em torno de 725 cm^{-1} podem, igualmente, estar associadas a defeitos que incluem o cobalto.
3. Até ao momento pensava-se que os centros ópticos, atribuídos a complexos $Co-N$, eram apenas formados após o aquecimento das amostras a temperaturas elevadas, onde praticamente todo o azoto isolado é convertido em agregados A e B. Contudo, os resultados da fotoluminescência mostram a formação destes centros em amostras

recém-crescidas tipo Ib, com muito baixas concentrações de agregados. O modelo aqui apresentado baseia-se na presença de inclusões de cobalto em planos (111) e no efeito transportador de impurezas atribuído às lacunas que originam a agregação de átomos de azoto isolados em torno do cobalto.

4. Os estudos da fotoluminescência do centro 2,277 eV, atribuído a um defeito que contém cobalto, apontam para que o esquema de níveis envolvidos nas respectivas transições electrónicas seja mais complexo do que até ao presente trabalho era considerado:
 - a) Primeiro, a intensidade da emissão 2,2788 eV parece ser governada por um efeito de túnel a temperaturas inferiores a 50 K enquanto que o habitual processo de activação térmica começa a ser dominante para temperaturas acima deste valor;
 - b) Segundo, emissão 2,2788 eV é na realidade composta por duas emissões com uma separação de apenas 0,4 meV, que correspondem a transições ópticas para dois níveis no estado fundamental. Assim, é proposto que as LZF observadas para este centro sejam o resultado de transições electrónicas de um tripleto no estado excitado, para um dubleto no estado fundamental.

7.2 Filmes CVD

Este estudo sobre o crescimento de filmes de diamante CVD em substratos de cobalto de elevada pureza, permitiu chegar a várias conclusões, seguidamente descritas.

1. A deposição de filmes espessos, directamente sobre os substratos, é possível desde que sejam ajustados correctamente os parâmetros de deposição.
2. Contrariamente ao que até ao presente trabalho era aceite, não existe necessidade de realizar um pré-tratamento inibidor do cobalto, na superfície do substrato, para que se consiga obter a nucleação do diamante e consequentemente um filme uniforme. O cobalto presente na superfície do substrato não tem um efeito muito negativo sobre a nucleação nem sobre o crescimento do filme. De facto, algumas amostras apresentam uma qualidade óptica e taxas de crescimento semelhantes às obtidas em substratos de silício, substratos estes considerados óptimos para a deposição de diamante CVD.

3. O procedimento adoptado é apenas eficaz na produção de filmes *free-standing*, devido à sua fraca aderência ao substrato. Forma-se sempre uma camada de grafite entre o filme e o substrato.
4. Durante a fase de nucleação, uma grande quantidade de cobalto é removida do substrato para o plasma, acabando este por se depositar na superfície de crescimento do filme. Propomos aqui um processo de remoção do cobalto através de reacções químicas e/ou físicas (sputtering) dos elementos químicos presentes no plasma.
5. Mostrámos ainda a formação, nas fronteiras de grão, de canais que acompanham o crescimento do filme, sendo constituídos essencialmente por cobalto e silício. A presença do cobalto pode ser explicada através do processo de difusão a partir do substrato, enquanto que o silício é capturado do plasma. Tendo em conta as temperaturas de deposição, pensamos que se formam silicetos de cobalto, muito provavelmente o CoSi_2 nestes canais.
6. A adição de O_2 durante a fase de nucleação origina a formação do óxido Co_3O_4 na superfície do substrato. Como consequência, temos a supressão da formação de grafite na superfície do substrato. Além disso, a aderência do filme ao substrato é ainda mais reduzida, originando quase sempre a sua separação do substrato, ainda durante o processo de deposição.
7. Se a adição de O_2 acontecer durante a fase de crescimento, ocorre um significativo aumento da taxa de crescimento e uma melhoria da qualidade cristalográfica, como resultado da reduzida formação das fases não-diamante nas FG.
8. A formação do Co_3O_4 , na superfície do cobalto, bloqueia a passagem deste para o plasma e a sua difusão para o filme, deixando de se formar os referidos canais.
9. A observação de novas bandas no infravermelho, nos filmes crescidos sem a adição de oxigénio, sugere que as mesmas possam estar relacionadas com o cobalto. Além disso, o facto de a intensidade das mesmas variar com o aquecimento das amostras é indicação da associação do cobalto a lacunas e/ou ao hidrogénio.
10. Mostrámos que a incorporação de cobalto pode reduzir significativamente a formação dos grupos CH_x ($x=1, 2, 3$), bastante comuns nos filmes CVD.
11. A fotoluminescência dos filmes identificou emissões cujas energias coincidem com as dos centros ópticos 2,277 eV e 1,989 eV, associados a complexos de cobalto-azoto nos HPHT. Provámos assim ser também possível a formação de centros ópticos Co-N no diamante CVD.

12. Também foram detectadas novas emissões cuja origem não foi possível identificar devido à sua fraca intensidade.

7.3 Modelos de defeitos de cobalto

Neste trabalho investigaram-se modelos de centros de cobalto, usando a TFD e pseudopotenciais, implementada no código AIMPRO. Para o cobalto substitucional, para o intersticial e ainda para complexos com um e dois átomos de hidrogénio, foi calculada a configuração mais estável, para os vários estados de carga e de spin. Foram ainda obtidas as energias de formação e os níveis eléctricos no gap.

Cobalto isolado

1. Conclui-se que, para o mesmo estado de carga, o cobalto substitucional é sempre energeticamente favorecido relativamente ao intersticial. Verifica-se ainda que a incorporação do cobalto em lugares substitucionais ocorre, preferencialmente, no estado de carga $2+$, seguido pelo estado $+$. O mesmo acontece para o intersticial.
2. O $(\text{Co}_s)^{2+}$ apresenta simetria $C1$ e spin $1/2$, pelo que propomos a eventual associação a algum dos centros paramagnéticos, o NLO2 ou o NWOL1.
3. A incorporação do cobalto substitucional e do intersticial segue o modelo previsto por Ludwig e Woodbury (LW). Ou seja, no $(\text{Co}_s)^0$ a configuração do estado fundamental é $e^4 t_2^1$, enquanto que no $(\text{Co}_i)^0$ a configuração é $t_2^6 e^3$.
4. A incorporação de cobalto isolado na rede cria níveis eléctricos profundos no gap, à semelhança do que acontece com o níquel. Contudo, aparecem níveis duplamente dadores e aceitadores, alguns próximos das bandas de valência e condução. Estes níveis não são previstos para o Ni.
5. A existência destes níveis eléctricos no gap pode originar transições ópticas observadas na região do visível e no ultravioleta.
6. Prevê-se que estes defeitos sejam opticamente inactivos no infravermelho, visto não terem sido obtidos MLV.

Cobalto-hidrogénio

1. Os defeitos CoH e CoH_2 são formados a partir da captura, por parte de um cobalto substitucional, de um e dois átomos de hidrogénio, respectivamente. Além disso, verificou-se que a formação destes defeitos é também bastante favorável nos estados de carga $2+$ e $+$. Podemos assim prever a formação destes defeitos durante a deposição de diamante CVD.
2. A formação destes centros levanta a degenerescência inicial dos níveis do cobalto substitucional, originando mais níveis ocupados no gap.
3. Concluímos que a incorporação de hidrogénio não neutraliza os níveis eléctricos do cobalto isolado no diamante.
4. A existência de níveis no gap sugere que estes centros sejam opticamente activos, com energias de transição no intervalo $1,5 - 3$ eV. Assim, algumas das emissões ópticas observadas nos filmes (as identificadas por A, B e C) podem ter origem nestes centros.
5. A formação de ligações Co-H origina modos locais de vibração para os defeitos com carga positiva. Para o defeito CoH , prevê-se que a configuração de menor energia corresponda ao hidrogénio na posição C, nos estados de carga positivos. Para estes defeitos obtêm-se as frequências 2738 cm^{-1} e 2454 cm^{-1} correspondentes aos modos alongação/contracção Co-H. Para o CoH_2 , são previstas duas configurações, dependendo do estado de carga do defeito. Na configuração E, o $(\text{CoH}_2)^{2+}$ apresenta modos alongação/contracção a 2573 cm^{-1} e 2454 cm^{-1} e ainda um modo flexão a 1459 cm^{-1} , que resultam de ligações Co-H. Já na configuração F, o defeito $(\text{CoH}_2)^+$ apresenta modos alongação/contracção a 3257 cm^{-1} , 2444 cm^{-1} e 2060 cm^{-1} , enquanto que o modo flexão é observado a 1559 cm^{-1} . Estes modos são, contudo, devido a ligações C-H, em vez das esperadas ligações Co-H. De facto, a incorporação do hidrogénio em posições BC, quebra as ligações Co-H.
6. Demonstrámos que a presença do cobalto na rede pode alterar as frequências das ligações C-H. Para o defeito $(\text{CoH}_2)^+$, os modos obtidos apresentam frequências diferentes das observadas nas ligações sp^3 C-H, encontradas frequentemente no diamante sem a presença do cobalto. Da mesma forma, esperamos que o mesmo efeito ocorra quando existem grupos CH_2 e CH_3 , próximos do cobalto, justificando assim as observações do capítulo 4.

7. Os modos δ dos defeitos $(\text{CoH}_2)^+$ e $(\text{CoH}_2)^{2+}$, respectivamente a 1559 cm^{-1} e 1459 cm^{-1} , podem estar associados às bandas 1460 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} dos HPHT e às bandas 1459 cm^{-1} e 1602 cm^{-1} dos CVD.

Os resultados experimentais e teóricos apresentados neste trabalho, prevêem a formação de defeitos de cobalto, distintos para o diamante HPHT e CVD. Nos primeiros, a presença do azoto substitucional induz maioritariamente a formação dos centros Co-N, enquanto que nos CVD a incorporação de hidrogénio, a partir do plasma, induz preferencialmente a formação dos centros Co-H. Contudo, demonstrámos a possibilidade de existirem defeitos semelhantes nos dois tipos de diamante, desde que as respectivas impurezas existam na rede.

7.4 Trabalho futuro

Apesar de os resultados apresentados nesta tese conseguirem esclarecer algumas questões relacionadas com a incorporação do cobalto na rede do diamante e a formação de defeitos de cobalto, ficam ainda aspectos que necessitarão de um trabalho adicional.

1. Para as amostras HPHT, informações relacionadas com a simetria dos defeitos podem ser obtidas por RES ou através da análise ao desdobramento das linhas ópticas dos centros, com a aplicação de tensões mecânicas uniaxiais.
2. O estudo da absorção no infravermelho, com o aquecimento das amostras HPHT, permitirá identificar a origem de algumas das bandas FTIR observadas nas nossas amostras.
3. Com o objectivo de conhecer a influência do silício no processo de deposição CVD e na incorporação do cobalto nas FG dos filmes, seria conveniente realizar algumas deposições em ambientes virtualmente livres de silício.
4. Realizar deposições de filmes de diamante em substratos de cobalto, obtidos com a adição de azoto. O objectivo é criar os centros ópticos Co-N em quantidade suficiente de modo a poderem ser estudados com facilidade por fotoluminescência.

5. As técnicas ERDA e SIMS podem ser utilizadas para determinar a quantidade de hidrogénio presente nos filmes, e não apenas o hidrogénio ligado, como acontece com a técnica FTIR.
6. Podem também ser modelados determinados centros de cobalto-hidrogénio com lacunas, e obtidos observáveis como as energias de formação e os modos locais de vibração.